

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ БОРФТОРИСТЫХ (БОРФТОРИСТОВОДОРОДНЫХ) ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В настоящее время в полиграфической промышленности для поверхностного упрочения типографских печатных форм (стереотипов и клише) широко применяется электролитическое никелирование.

Так как в данном случае важны противоположные свойства никелевых покрытий, а присущие им весьма ценные противокоррозионные и декоративные свойства не имеют значения, то неоднократно на протяжении последних 100 лет делались попытки заменить дефицитные и дорогостоящие никелевые покрытия железными. Однако железнение печатных форм не заменило никелирования, так как существующим способам электролитического осаждения железа свойственны недостатки, затрудняющие их использование в условиях промышленного производства.

Электролиты для железнения обычно делят на две основные группы: «холодные» и «горячие», а по аниону железной соли — на «сернокислые», «хлористые» и «смешанные». Применяющиеся до настоящего времени электролиты позволяют получать доброкачественные осадки. Однако «холодные» ванны отличаются малой скоростью осаждения металла, так как допускают применение только очень низких плотностей тока, а «горячие» ванны, работающие при температуре 100—110°, хотя и позволяют применять высокие плотности тока, дают осадки железа сравнительно небольшой твердости и требуют мощной местной вентиляции. При недостаточном полном удалении паров вентиляционной системой они загрязняют воздух помещения парами хлористого водорода, являющимися причиной ускоренной коррозии всего окружающего оборудования.

### ОСНОВНЫЕ ДАННЫЕ ЛИТЕРАТУРЫ

Из литературы известно, что от указанных недостатков могут быть свободны борфтористые железные ванны, допускающие осаждение металла при комнатной температуре с использованием высоких плотностей тока. Однако они не нашли еще достаточного применения в полиграфическом производстве.

Из данных [1], относящихся к зарубежному опыту, известно, что хорошие покрытия стереотипов получаются из борфтористого электролита следующего состава:

Железо борфтористое (борфтористоводородное)	
$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	— 227,25 г/л
В том числе железо металлическое	— 55,275 г/л
Хлористый натрий $\text{NaCl}$	— 10,275 г/л
Борфтористоводородная кислота $\text{HBF}_4$	— 3,9 г/л
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	— 16,5 г/л
pH (колориметрически)	— 3,0—3,4
Удельный вес электролита при 26,67°C	— 19—21 г/см <sup>3</sup>
Условия электролиза:	
температура	— 57,22 ÷ 62,77°C
плотность тока	— 2,216 ÷ 9,972 а/дм <sup>2</sup>
напряжение	— 2 ÷ 6 вольт
поверхность анода	— $\frac{1}{1}$
поверхность катода	— $\frac{1}{1}$
Желательно перемешивание	
Выход по току	— 95—100%.

Борфтористое железо, борфтористоводородная и борная кислоты вводятся в рабочий электролит в виде насыщенного раствора, содержащего:

Железо борфтористоводородное $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	— 590 г/л
В том числе железо металлическое	— 144 г/л
Борфтористоводородная кислота $\text{HBF}_4$	— 10 г/л
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	— 43 г/л
Удельный вес электролита	— 1,44 г/см <sup>3</sup>

Следовательно, на 1 л рабочего электролита требуется 386,4 мл исходного насыщенного раствора.

Составление электролита производят следующим образом. В ванну наливают две трети требуемого количества воды (из расчета 409 мл на каждый литр рабочего электролита) и растворяют в ней хлористый натрий. Затем вливают концентрированный раствор борфтористого железа, доводят водой до нужного объема (204,5 мл на каждый литр) и корректируют кислотность до заданного значения pH. Электролит следует обработать активированным углем и отфильтровать. Для более надежного удаления нежелательных примесей рекомендуется проработка током при плотности тока 0,3 ÷ 0,5 а/дм<sup>2</sup>.

Варианты состава электролита и рабочих условий электролиза незначительно отклоняются от приведенного выше [2,3]. Известны случаи увеличения pH до 3,7; повышения концентрации борной кислоты до 25 г/л; повышения рабочей температуры до 88°C.

Н. Т. Кудрявцев и М. М. Мельникова [4] исследовали процесс электроосаждения железа из борфтористоводородного электролита и предложили следующий состав электролита и условия электролиза:

Борфтористоводородное железо $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	— 300 г/л
Борфтористоводородная кислота $\text{HBF}_4$	— 1—2 г/л
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	— 18 г/л
pH	— 3,2—3,6
Температура	— 20—60°C
Плотность тока (в зависимости от температуры электролита)	— 2—12 а/дм <sup>2</sup>
Перемешивание позволяет увеличить плотность тока в 1,5 раза.	

Ими же было найдено, что катодный выход металла по току увеличивается с повышением температуры, концентрации железа в растворе и плотности тока и уменьшается с ростом кислотности. Твердость осадков возрастает с плотностью тока, но уменьшается при повышении температуры.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Задачей нашего исследования был подбор электролита и условий электролиза, имея в виду примененные железных покрытий для противозносной защиты стереотипных печатных форм.

Для составления электролита исходными веществами являлись борфтористоводородная кислота и борфтористоводородное железо, синтезировавшиеся нами. Борфтористоводородную кислоту получали взаимодействием плавиковой и борной кислот в специальных резиновых мешках, охлаждаемых в проточной воде.

Химический анализ кислоты производился следующим образом.

Содержание тетрафтороборатного иона  $\text{BF}_4^-$  определялось параллельно двумя методами:

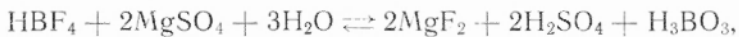
а) по фтору объемным методом, основанным на разложении  $\text{BF}_4^-$  и осаждении фтора в виде фторохлористого свинца  $\text{PbFCl}_2$  с последующим аргентометрическим определением в нем хлора [5];

б) весовым методом, основанным на реакции осаждения тетрафтороборатного иона органическим основанием — нитроном [6];

Борфтористоводородное железо получали растворением порошкообразного железа, восстановленного водородом, в полученной нами борфтористоводородной кислоте. Растворение производилось до насыщения.

Концентрацию железа определяли перманганатометрическим титрованием с защитной смесью Циммермана-Рейнгардта [7].

Концентрацию борфтористоводородной и борной кислот в рабочих электролитах определяли на основании гидролитического расщепления борфтористоводородной кислоты при кипячении в присутствии сернокислого магния по уравнению



с последующим титрованием освободившейся серной кислоты щелочью в присутствии индикатора — метилового красного, а борной кислоты как избыточной, так и освободившейся, — в присутствии магния и индикатора — бромтимолового синего.

Кислотность растворов определялась колориметрическим методом с помощью универсального индикатора.

В ходе опытов часто приходилось сталкиваться с различными концентрациями борфтористого железа. Поэтому с целью упрощения контроля были исследованы зависимости удельного веса и кислотности растворов  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  от концентрации, представленные ниже, в табл. 1 и на рис. 1, где кривая I выражает линейную зависимость удельного веса от концентрации растворов, а кривая II — концентрационную зависимость рН.

Таким образом, концентрацию борфтористоводородного железа с достаточной степенью точности можно определить с помощью ареометра по удельному весу раствора.

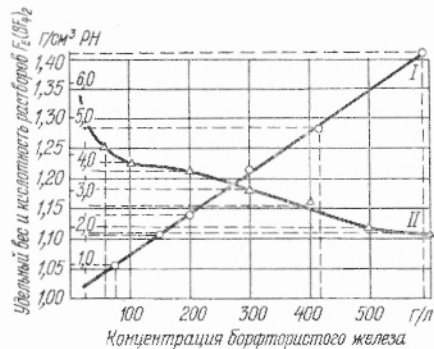


Рис. 1. Зависимость удельного веса и кислотности растворов борфтористоводородного железа от концентрации  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$

Исследовались электролиты, содержащие борфтористоводородное железо в количестве 300 г/л и 415,5 г/л при температуре 20 и 40°C и pH 2,5—3,5.

Таблица 1

Зависимость удельного веса растворов от концентрации

Концентрация $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ , г/л	75	150	200	300	415,5	590
Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	1,056	1,106	1,140	1,212	1,286	1,410

Соответственно, концентрация борфтористоводородной кислоты изменялась от 2,2 г/л до 3,1 г/л; концентрация борной кислоты была постоянно равна 18 г/л.

Опыты по изучению выхода по току и получению образцов железных осадков для измерения микротвердости производились в термостате ТС-15М. Электролизерами служили химические стаканы емкостью 0,5 л. Объем электролита при всех опытах составлял 350 мл. В качестве катодов применялись пластинки из меди или типографского сплава СТ-1, площадью от 0,1 до 0,5 дм<sup>2</sup>. Анодами служили пластины малоуглеродистой стали таких же размеров.

Опыты по покрытию железом гартовых стереотипов производились в стеклянной аккумуляторной банке емкостью 4 л, заполнявшейся 3,5 л электролита следующего состава:  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  — 300 г/л,  $\text{HBF}_4$  — 2,2 г/л и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 18 г/л. Состав был выбран на основании результатов исследования выходов по току и микротвердости железных осадков. Стереотипы воспроизводили табличные акцидентные формы. Поверхность их с рабочей стороны 1,2 — 1,5 дм<sup>2</sup>. Стереотипы подготавливались к нанесению покрытия обычными способами обезжиривания и травления.

Электроосаждение железа производилось при температуре электролита 20—22° и плотностях тока от 10 до 20 а/дм<sup>2</sup>. Толщина покрытий варьировала от 10 до 40 мк.

Анодами служили пластины малоуглеродистой стали с поверхностью (с одной стороны) 1,5 дм<sup>2</sup>.

Источником тока во всех опытах были батареи щелочных аккумуляторов.

Твердость осадков электролитического железа измерялась на микротвердомере ПМТ-3 системы Хрущева-Берковича с нагрузкой 50 г.

Для испытания прочности сцепления железных покрытий с основой гартовые железненные стереотипы распиливались или ломались. Отдельные железненные стереотипы испытывались в качестве печатных форм при тиражном печатании в плоскочечатных типографских машинах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования зависимости выхода по току представлены в таблицах 2, 3 и на рис. 2, 3.

Зависимость микротвердости осадков железа от плотности тока, концентрации  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ , pH и температуры электролита представлена в табл. 4 и на рис. 4.

Результаты опытов говорят о том, что борфтористоводородные электролиты позволяют работать с большим выходом по току. Катод-

Таблица 2

Зависимость выхода по току от плотности тока, рН электролита и температуры для электролита, содержащего:  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  — 300 г/л;  $\text{HBF}_4$  — 18 г/л;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 2,2 ÷ 3,0 г/л; и рН — 2,5 ÷ 3,2

Плотность тока, а/дм <sup>2</sup>	Выход по току (в проц.)			
	20°C		40°C	
	рН 2,5	рН 3,2	рН 2,5	рН 3,2
4	76,4	81,2	79,0	84,0
6	80,3	84,4	83,6	87,3
8	83,0	—	—	—
10	87,5	88,5	87,2	90,1
12	—	90,0	88,1	—
15	89,2	91,0	91,4	92,2
20	91,6	92,3	93,3	94,0
24	—	93,6	94,2	94,8
30	92,0	93,5	93,5	95,2
40	92,5	93,7	89,0	93,4

Таблица 3

Зависимость выхода по току от плотности тока, рН и температуры электролита для электролита, содержащего:  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  — 415,5 г/л;  $\text{HBF}_4$  — 18 г/л;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 3,1 г/л и рН — 2,5 ÷ 3,2

Плотность тока, а/дм <sup>2</sup>	Выход по току (в проц.)		
	20°C		40°C
	рН 2,5	рН 3,2	рН 2,5
4	87	89,0	88,0
6	89	91,0	91,0
8	90	—	92,0
10	91	91,5	92,0
15	92,5	94,0	94,5
20	94	95,0	95,0
24	—	94,7	96,0
30	95,3	96,0	96,5

Таблица 4

Зависимость микротвердости осадков железа от плотности тока, концентрации  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ , рН и температуры электролита

Плотность тока, а/дм <sup>2</sup>	Микротвердость, кг/мм <sup>2</sup>					
	Концентрация — 300 г/л				Концентрация — 415,5 г/л	
	20°C		40°C		20°C	40°C
	рН 2,5	рН 3,2	рН 2,5	рН 3,2	рН 2,5	рН 2,5
4	450	390	420	300	—	330
6	465	400	—	298	390	335
8	465	—	—	—	—	340
10	485	410	445	310	405	350
15	510	435	470	345	420	365
20	550	440	490	375	450	385
24	540	460	510	390	460	—
30	570	470	540	420	480	410
40	—	510	575	465	—	—

ный выход по току в незначительной степени растет с увеличением концентрации борфтористого железа от 300 г/л до 415,5 г/л, что хорошо видно на рис. 2 и 3. Во всех случаях наблюдается рост выхода по току

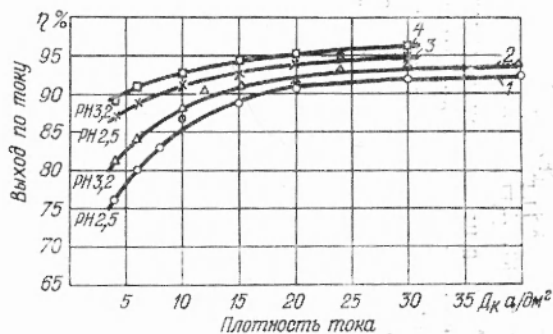


Рис. 2. Зависимость катодного выхода железа по току от плотности тока, концентрации  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  и pH электролита при температуре 20°C.

1 и 2. Состав электролита:  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  — 300 г/л;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 18 г/л;  $\text{HBF}_4$  — 3,0 — 2,2 г/л; 3 и 4. Состав электролита:  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  — 415,5 г/л;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — 18 г/л;  $\text{HBF}_4$  — 3,1 — 2,2 г/л.

рации борфтористоводородного железа в растворе и уменьшением кислотности электролита.

Большое влияние на качество осадков электролитического железа оказывает величина кислотности электролита. При высоких значениях pH, около 4, осадки получаются темные и хрупкие, непригодные для защиты печатных форм, а при более низких значениях pH (2,5 — 3) — блестящие и удовлетворительные по твердости. При еще более низких значениях pH = 1 металл на катоде почти не выделяется, так как почти весь ток затрачивается на выделение водорода.

Осадки электролитического железа, полученные из обоих исследованных электролитов, в интервале плотностей тока до 30 а/дм<sup>2</sup> и при толщине до 50 мк хорошо сцепляются с поверхностью катодов из типографского сплава. При распиливании или разламывании таких катодов железные покрытия не отстают по краям распила или разлома, не трескаются. Прочно удерживается железное покрытие на гартовых стереотипах и в процессе печатания.

Твердость железных покрытий, по данным измерения микротвердости, приближается к значениям, присущим никелевым покрытиям, получаемым из ванн «твердого» (блестящего) никелирования. Следовательно, можно ожидать, что влияние железных покрытий на повышение тиражеустойчивости гартовых стереотипов будет таким же, как и наиболее твердых никелевых.

Это позволяет сделать следующие рекомендации.

на катоде с увеличением плотности тока. Катодный выход железа по току увеличивается с повышением температуры и уменьшается с ростом кислотности электролита в исследуемом интервале значений pH.

Твердость осадков электролитического железа, полученных из борфтористых электролитов, при различных режимах электролиза растет с увеличением плотности тока на катоде. Твердость осадков электролитического железа уменьшается с увеличением температуры электролита, концент-

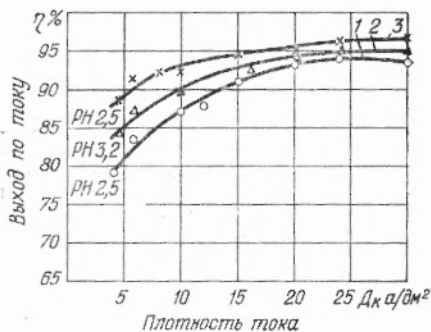


Рис. 3. Зависимость катодного выхода железа по току от плотности тока, концентрации  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  и pH электролита при температуре 40°C.

Номера кривых соответствуют тем же составам электролита, что на рис. 2.

Так как наиболее высокой микротвердостью обладают железные покрытия, полученные в менее концентрированном электролите, его, очевидно, следует рекомендовать для использования. В связи с меньшей концентрацией он дешевле.

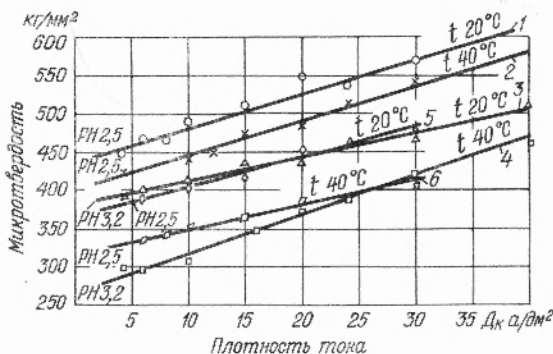


Рис. 4. Зависимость микротвердости осадков железа от плотности тока, концентрации  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ , pH и температуры электролита.

1. Состав электролита:  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  — 300 г/л,  $\text{H}_2\text{BO}_3$  — 18 г/л,  $\text{HBF}_4$  — 3,0—22 г/л,  $t = 20^\circ\text{C}$ , pH — 2,5. 2. Состав электролита тот же, что для 1;  $t = 40^\circ\text{C}$ ; pH — 2,5. 3. Состав электролита тот же, что для 1;  $t = 20^\circ\text{C}$ ; pH — 2,5. 4. Состав электролита тот же, что для 1;  $t = 40^\circ\text{C}$ ; pH — 3,2. 5. Состав электролита:  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  — 415,5 г/л;  $\text{H}_2\text{BO}_3$  — 18 г/л;  $\text{HBF}_4$  — 31 г/л;  $t = 20^\circ\text{C}$ ; pH — 3,2. 6. Состав электролита тот же, что для 5;  $t = 40^\circ\text{C}$ ; pH — 2,5.

При высоких плотностях тока в интервале 12—30  $\text{а/дм}^2$  выход по току в этом электролите мало зависит от плотности тока, кислотности и температуры.

Поэтому, выбирая условия электролиза, следует исходить из того, что более твердые покрытия получаются при температуре  $20^\circ$  и меньшем pH.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы зависимости катодного выхода железа по току и микротвердости железных покрытий в борфтористоводородных электролитах для двух концентраций 300 и 415,5 г/л  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$  от плотности тока в интервале 4—40  $\text{а/дм}^2$ , температур 20 и  $40^\circ\text{C}$  и pH в интервале 2,5—3,2 и найдено, что для указанных условий выход по току варьирует от 76 до 97%; выход по току увеличивается с повышением плотности тока, с повышением температуры и концентрации железной соли и понижением кислотности; наиболее ярко выражена зависимость выхода по току от плотности тока в интервале 4—15  $\text{а/дм}^2$ ; микротвердость варьирует от 575 до 300  $\text{кг/мм}^2$ ; она возрастает с повышением плотности тока и кислотности и уменьшается с повышением концентрации и температуры.

2. Железные покрытия, полученные в борфтористоводородных ваннах на гартовых пластинах, прочно сцепляются с основой, не трескаются, не отслаиваются при печатании со стереотипов.

3. При толщине железных покрытий до 40  $\text{мк}$  возможно применение высоких плотностей тока до 30  $\text{а/дм}^2$ , т. е. более высоких, чем рекомендуются в литературе.

4. На основании проведенных исследований можно сказать, что электролитическое железо может быть получено электролизом раство-

ров борфтористого железа при рН 2,5 ÷ 3,5 в виде плотных, мелкозернистых осадков, твердость которых и прочность сцепления с основой вполне удовлетворяет целям защитного покрытия стереотипных печатных форм. Железнение из борфтористоводородных электролитов можно рассматривать как эффективную замену никелирования.

5. Возможно рекомендовать для опытов электролитического покрытия стереотипов железом следующий электролит:

Борфтористоводородное железо $\text{Fe}(\text{BF}_4)$ :	— 300 г/л
Борфтористоводородная кислота $\text{HBF}_4$	— 2—3 г/л
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$	— 18 г/л
рН — 2,5 ÷ 3,2; наиболее благоприятное значение 2,5	
Условия электролиза:	
Температура — 20°C	
Плотность тока — 15 ÷ 30 а/дм <sup>2</sup> .	

Такой электролит позволяет покрывать стереотипы железом в достаточно интенсивном режиме, но при комнатной температуре, что не вызывает загрязнения воздуха испарениями и не вызывает потребности в мощной вентиляции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Мах. Iron plating; в книге Metal Finishing guidebook directory. Metals and plastics publications, U.S.A., New-Jersey, 1962.
2. К. L. Hoesler and R. R. Sloan. Electrotypers and Stereotypers Magazine, 1952, № 38, стр. 7—16.
3. E. I. Peters. Pros. Am. Electroplaters Society, 1950, № 38, стр. 69—84.
4. Ю. Т. Кудрявцев и М. М. Мельникова. Научные доклады высшей школы, сер. «Химия и химическая технология», 1958, № 1, стр. 173—175.
5. З. Т. Максимычева и В. Хакимова. Заводская лаборатория, 1959, № 8, стр. 964—67.
6. Э. И. Лерман. Определение борфторидов в железных, никелевых и медных электролитах. Сборник трудов ВНИИ Гознака, I, М., 1957.
7. Е. Г. Круглова, П. М. Вячеславов. Контроль гальванических ванн и покрытий. Машгиз, М.—Л., 1961, стр. 56.
8. Е. Н. Лукашева, Н. М. Барам и В. Е. Кудрявцева. Заводская лаборатория, 1958, № 9, стр. 1067—1069.

#### RESEARCH OF THE ELECTRODEPOSITIONS OF IRON FROM FLUOBORATE ELECTROLYTES

V. K. GINDLIN, N. P. MOSEW

It is possible to consider the iron plating from the fluoborate electrolytes as the spectacular replacement of the nickel-plating of the stereotypes. The composition of the electrolyte is recommended.

---