

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ЗАЛІЗА З БОРФТОРИСТИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Гальванічні захисні покриття друкарських форм мають важливе економічне значення. Їх застосування приводить до значного зниження виробничих витрат, зв'язаних як з процесами виготовлення друкарських форм, так і з процесами друкування. Саме тому захисні гальванічні покриття широко застосовуються в поліграфічному виробництві при друкуванні багатотиражних видань.

Ефективність захисних металевих покриттів залежить від механічних властивостей металів і від товщини. З практики добре відомо, що із збільшенням твердості електроосадженого металу товщина покриття може бути зменшена.

Наприклад, 5 мкм хрому, одного з найтвердіших металів, так само збільшують тиражостійкість гартових стереотипів, як 25—30 мкм порівняно м'якого нікелевого покриття.

Але хромування не бажано застосовувати з міркувань професійної гігієни. Необхідно підшукати такі металопокриття, які б мали твердість, близьку до хрому, але технологічний процес їх нанесення був вільний від застосування шкідливих речовин.

В цьому напрямі цікавим є дослідження впливу умов електролізу і зокрема домішок до електролітів на твердість і зношувальну стійкість гальванічних покриттів з інших металів, наприклад заліза або нікелю.

В нашому повідомленні подаються результати досліджень впливу домішок хлориду і фториду натрію на процес електролітичного осадження заліза з борфтористих електролітів. В повідомленні [1] подані результати дослідження електроосадження заліза з борфтористих електролітів, що не мали домішок.

Вказівки на домішки NaCl до залізних борфтористих електролітів зустрічаються в літературі [2], але роль і значення їх не висвітлено. Відомості про домішки NaF ми не зустріли в літературі. Можна припустити, що роль цієї домішки до залізних електролітів зв'язана з утворенням комплексних сполук тривалентного заліза.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Електроліз проводили при двох температурах: 20 і 40°C. В електроліті № 1 значення рН підтримували на рівні 3÷3,1, а в електроліті № 2 дослідження проводили при двох варіантах значень рН: 1÷1,2 і 3÷3,15.

Fe(BF₄)₂ синтезували самі, розчиняючи металеве порошокове залізо в борфтористоводневій кислоті. Докладно методика експерименту описана в літературі [1].

Ми вивчали залежність виходу за струмом і твердості металевих осадів від густини струму, температури і значення рН.

Композиції електролітів

Компоненти	Електроліти	
	№ 1	№ 2
$\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	300	300
H_3BO_3	18	18
NaCl	10	10
NaF	—	5
HBF_4	4—5	4—5

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Зовнішній вигляд осадів заліза, одержаних з досліджуваних електролітів, звичайний: вони мають рівну, гладку поверхню, без тріщин. Дендритні кристалоутворення розміщені по краях катода, особливо знизу. Вони мають незначні розміри і кулясту форму; їх кількість зростає із збільшенням товщини осаду (рис. 1 а, б).

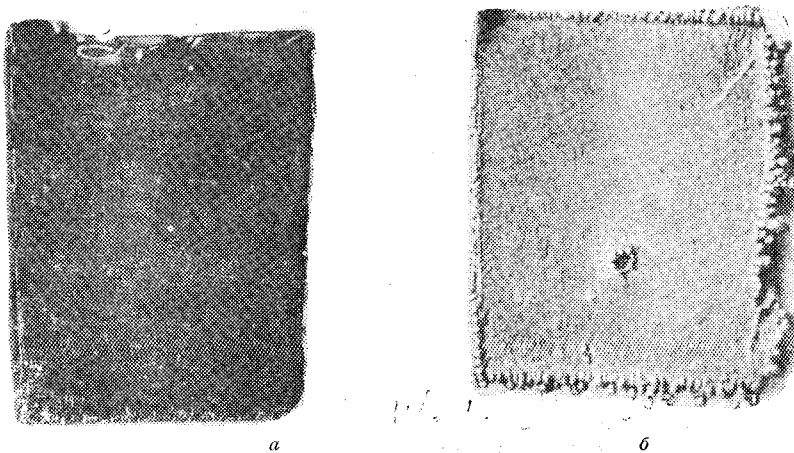


Рис. 1. Зовнішній вигляд осадів заліза.

а — тонкий шар залізного покриття 40—50 мкм; б — товстий шар залізного покриття 300—400 мкм.

ВИХІД ЗА СТРУМОМ

Як видно з табл. 1 і 2 та рис. 2 в обох електролітах при кімнатній температурі вихід за струмом зростає з підвищенням густини струму, а також з підвищенням температури. Ці спостереження відповідають літературним повідомленням [1, 2].

Проте при дослідженнях, що проводилися при 40°C , було відмічено, що вихід за струмом вже при $20\text{--}30 \text{ а/дм}^2$ наближався до теоретичного значення — 98—99%. При дальшому збільшенні густини струму вихід за струмом не зростає. При 20°C і при порівняно низьких значеннях густини струму — до 5 а/дм^2 в досліджуваних електролітах, що мали в своєму складі галоїдні солі, вихід за струмом наближувався до 65%, тобто до значень, що їх спостерігали М. М. Мельнікова, М. Т. Кудрявцев і Л. О. Яковлева [5]. Якщо і далі збільшувати густину струму до 20 а/дм^2 , то зростання виходу за струмом уповільнюється поступово,

наближаючись до значень, близьких до теоретичних, що їх спостерігали для борфтористих залізних електролітів без домішок В. К. Гіндлін і М. П. Мосейв [1].

Таблиця 1

Залежність виходу за струмом від густини струму і температури

Густина струму	Вихід за струмом, %			
	Електроліт № 1; рН = 3 ÷ 3,1		Електроліт № 2; рН = 3 ÷ 3,15	
	20°C	40°C	20°C	40°C
5	64	76	68	92
10	70	81,5	82	95
15	86	95	87	98
20	90	98	91	99
25	93	99	93	99
30	96	99	98	99

Таблиця 2

Залежність виходу за струмом від густини струму і кислотності в електроліті № 2; $t=20^\circ\text{C}$

Густина струму, $a/\text{дм}^2$	Вихід за струмом, %	
	рН = 1 ÷ 1,2	рН = 3 ÷ 3,15
5	22	68
10	49	82
15	73	87
20	88	91
25	92	93
30	98	98

В усіх випадках електроосадження на катоді, разом з залізом, виділяється газовидний водень.

Із збільшенням кислотності електроліта № 2 в зазначеному вище інтервалі рН вихід за струмом при низьких густинах струму 5—15 $a/\text{дм}^2$ зменшується, але при високих густинах струму 25—30 $a/\text{дм}^2$ зміна кислотності практично не впливає на вихід за струмом.

ТВЕРДІСТЬ

Як видно з табл. 3 і 4 твердість, вимірена на мікротвердомірі ПМТ-3, зростає із збільшенням густини струму і знижується з підвищенням температури. Якщо порівняти з осадами заліза, одержаними з борфтористих електролітів без домішок [1, 3], то видно, що при аналогічних умовах температури і густини струму присутність галоїдів значно збільшує твердість. Особливо сильно впливає NaF. Електролітичне залізо, осажене в присутності NaCl і NaF, при 20°C і $D_k=20 a/\text{дм}^2$ має твердість 875 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$, а осажене при 40°C — відповідно 720 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$; у присутності тільки одного галоїда NaCl твердість відповідно нижча (рис. 3): 745 і 640 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$.

Воно значно твердіше за залізо, осажене з застосованих в промисловості сірчанокислих і хлористих електролітів, значення твердості якого знаходяться в інтервалі 200—450 $\kappa\Gamma/\text{мм}^2$ [4], за залізо, осажене

з борфтористих електролітів, що не мають домішок NaCl і NaF, твердість якого не перевищує 600 кг/мм^2 [5] і за електролітичний нікель, для якого характерні значення твердості в подібному інтервалі $200 \div 450 \text{ кг/мм}^2$ [6].

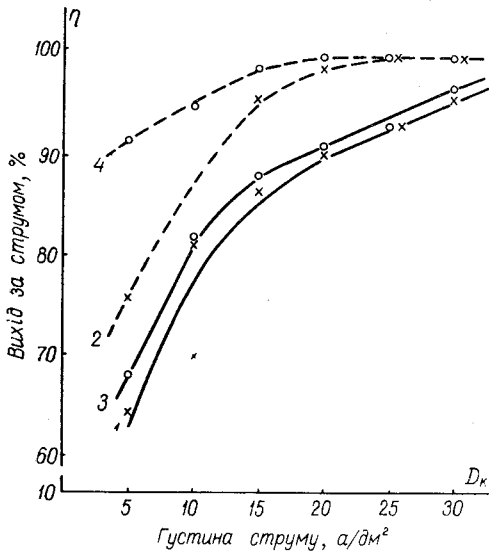


Рис. 2. Залежність виходу за струмом від густини струму і температури.

Електроліт № 1: 1 — при температурі 20°C ; 2 — при температурі 40°C ; електроліт № 2: 3 — при температурі 20°C ; 4 — при температурі 40°C .

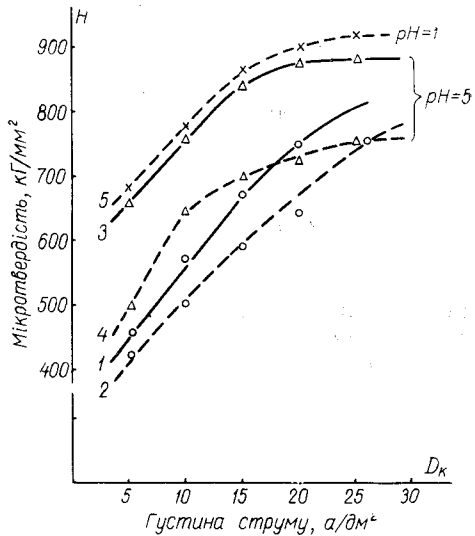


Рис. 3. Залежність мікротвердості електролітичного заліза від складу електроліта і умов електролізу.

Електроліт № 1: 1 — при температурі 20°C ; 2 — при температурі 40°C ; електроліт № 2: 3 — при температурі 20°C ; 4 — при температурі 40°C ; 5 — при температурі 20°C .

Зміна кислотності електроліту № 2 в інтервалі $\text{pH} = 1-3$ істотно не впливає на мікротвердість.

Таблиця 3

Залежність мікротвердості електролітичного заліза від густини струму, температури і присутності NaF

Густина струму, а/дм^2	Мікротвердість кг/мм^2			
	Електроліт № 1; $\text{pH} = 3 \div 3,1$		Електроліт № 2; $\text{pH} = 3 \div 3,15$	
	20°C	40°C	20°C	40°C
5	460	420	660	500
10	570	500	760	645
15	670	590	840	700
20	745	640	875	720
25	750	—	880	745

Таблиця 4

Залежність мікротвердості електролітичного заліза від кислотності і густини струму в електроліті № 2; $t = 20^\circ\text{C}$

Густина струму, а/дм^2	Мікротвердість в кг/мм^2	
	$\text{pH} = 1 \div 1,2$	$\text{pH} = 3 \div 3,15$
5	680	660
10	775	760
15	850	840
20	890	875
25	900	880

Твердість електролітичного заліза, осадженого з досліджуваних електролітів, наближається до твердості електролітичного хрому ($1100 \div 1300 \text{ кг/мм}^2$). Отже, залізні покриття при значно нижчій товщині, ніж нікелеві, зможуть забезпечити аналогічний захисний ефект при меншій деформації рисунку графічних друкуючих елементів.

ВИСНОВКИ

1. Присутність галоїдних солей NaCl і NaF в борфтористому залізному електроліті в незначній мірі впливає на вихід за струмом.
2. Присутність цих сполук і особливо NaF збільшує мікротвердість.
3. Саме тому, що твердість залізного покриття, осадженого з досліджуваних борфтористих електролітів з NaCl і NaF, значно більша, ніж твердість нікелевих покриттів, їх товщина при такому ж захисному ефекті повинна бути значно меншою. Таким чином, заміна нікелевих покриттів залізними буде краще зберігати форму «очка» літер і сприяти підвищенню якості друкованої продукції.
4. Для електроосадження заліза рекомендуємо електроліт № 2:

Fe(BF ₄) ₂	300 г/л
H ₃ BO ₃	18 „
NaCl	10 „
NaF	5 „
HBF ₄	4,5 „

Умови електроосадження: $D_k = 25 \text{ а/дм}^2$, $t = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 3$.

ЛІТЕРАТУРА

1. В. К. Гиндлин, Н. П. Мосеев. Исследование электролитического осаждения железа из борфтористых электролитов. «Полиграфия и издательское дело», вып. 1. Вид-во ЛДУ, 1964.
2. А. М. Мах. Iron plating. Metal Finishing Guidebook directory. Metals and plastics publications. USA. New-Yersey, 1962.
3. Н. Т. Кудрявцев и М. М. Мельникова. Научные доклады высшей школы (Химия и химическая технология), № 1, 1958.
4. М. П. Мелков. Твердое осталивание автотранспортных деталей. Автотрансиздат, М., 1962.
5. Н. Т. Кудрявцев, М. М. Мельникова, Л. А. Яковлева. Восстановление изношенных деталей машин железнением. Машгиз, М., 1958.
6. В. К. Гиндлин. Гальванотехника в полиграфии. Изд-во «Книга», М., 1965, стр. 197.

L. I. BUTKO, V. K. GINDLIN, L. P. MARTAKOVA

ELECTROLYTIC SEDIMENT OF IRON FROM FLUOROBORATE ELECTROLYTES

Summary

Results of the researches given in this article confirm the effectiveness of the protective covering of the typemetal stereotypes by the iron from fluoborate electrolytes under the great densities of current.
