

АНОДНАЯ ОКСИДИРОВКА (ЧЕРНЕНИЕ)
МЕДИ И ЛАТУНИ

Т. Г. Лянунова и А. И. Барашенкова

Физико-химический институт имени Л. Я. Карпова

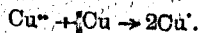
При анодной поляризации меди в ряде растворов наблюдается ее пассивация.

При отложении меди из растворов щелочных тартратов Браун и Матерс¹ наблюдали пассивацию медного анода, сопровождающуюся изменением его вида, повышением потенциала и снижением анодного выхода тока. Е. Мюллер,² изучая поведение медного анода в растворах щелочей, пришел к выводу, что причиной пассивности является образование на аноде покрытий, состоящих из закиси или окиси меди, а в некоторых случаях наблюдается также образование пероксида меди состава Cu_2O_3 .

Скачкообразное повышение потенциала медного анода, как это имеет место в щелочах, Джакет³ наблюдал в водных растворах ортофосфорной кислоты. Пассивирующее действие автор приписывает образованию на аноде тонкого фосфатного слоя. При анодной поляризации меди в растворах соляной кислоты и цианистого кали Хеджес⁴ заметил при плотностях тока 60—145 мА/см² периодические возрастания и падения напряжения, а при дальнейшем повышении плотности тока высокое напряжение оставалось почти слабо проводящую модификацию Cu_2O .

Образование закиси или окиси меди при анодной поляризации медного анода исследовали Абель и Редлих⁵ для получения порошка темнокрасной закиси меди, употребляющейся как краска. Авторы нашли, что при определенных условиях в растворах сульфатов, карбонатов, ацетатов, фосфатов щелочных металлов, а также в растворах буры, продуктом электролиза является окись меди, в разбавленном же растворе NaCl образуется практически только закись меди. Медь идет в раствор почти исключительно в виде двухвалентной, поскольку потенциал $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ менее благоприятен, чем потенциал $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+$.

Но в равновесии с ионом окиси имеются малые количества иона закиси. Если при этом в растворе отсутствуют комплексообразующие анионы, у анода остается окись меди. Если же закисные ионы уводятся вследствие комплексообразования, концентрация ионов окиси у анода резко падает вследствие реакции:



Образование же закиси Cu_2O происходит путем гидролиза комплексного иона или недиссоциированной молекулы CuCl .

Покрытие поверхности меди или латуни оксидом с целью повышения стойкости против коррозии или декоративной окраски производится почти исключительно химическим путем.^{6, 7}

Покрытие на латуни, получаемое по наиболее употребительному способу обработкой в аммиачном растворе основной углекислой меди, состоит из частично гидратированного оксида меди.⁸

Известно, что так называемая патина, образующаяся на меди и ее сплавах, значительно повышает стойкость металла против коррозии. На основании химического и микроскопического анализа Хаазе⁹ пришел к выводу, что в этом случае защитным слоем служит тонкий слой закиси меди Cu_2O .

Говоря об оксидировке с целью окрашивания меди и латуни, следует упомянуть описанный Краузе электрохимический способ, при котором кроющий слой состоит не из оксида меди, а из интенсивно окрашенных нижних окислов молибдена.

Такое окрашивание получается на многих металлах при их катодной обработке в растворах молибдата аммония.¹⁰

Нам представлялось целесообразным исследовать возможность оксидировки меди и латуни путем их анодной поляризации. Именно, получить крепко при-

стоящий к металлу слой окиси — закиси, который одновременно с окрашиванием поверхности металла повысил бы его стойкость против коррозии, а также изучить происходящие при этом на аноде явления.

Экспериментальная часть

Опыты по оксидировке велись на пластинах из электролитической медной фольги толщиной около 0.1 мм, латуни толщиной 0.3 мм, а также железа, покрытого гальваническим путем медью с толщиной слоя меди около 4 микрон. В качестве катодов служили угольные или графитовые стержни.

Опыты велись в стеклянной ванне, помещенной в термостат. Подводка к ванне такая же, как для обычных гальванических ванн.

Подлежащие оксидировке пластины обезжиривались, травились в крепкой азотной кислоте, тщательно промывались и тотчас же погружались в оксидировочную ванну. Угольные или графитовые катоды для каждого электролита брались новые и перед употреблением кипятились несколько часов в часто сменяемой дистиллированной воде, затем в электролите.

Предварительно был обследован в качестве электролитов ряд растворов солей и щелочи. Между прочим оказалось возможным из щелочного раствора щавелевокислого натрия получить равномерно окрашенное в светлозеленый цвет покрытие, которое, повидимому, состояло из основной щавелевокислой или углекислой соли меди. Лучшие результаты оксидировки были получены в растворах натронной щелочи. При этом исследовались как чистая щелочь, так и с добавками хроматов, вольфраматов, молибдатов. Анодные покрытия, получающиеся в достаточно концентрированных растворах NaOH в первые 1—2 минуты, иногда серо-стальные, чаще грязно-черные, неровные, после 4 минут становятся ровными черными, бархатистыми. Бархатистость исчезает при мягкой протирке образца; при этом образец приобретает слегка металлический блеск. Оксид крепко держится на металле, не стирается и не пачкает. В присутствии хроматов на аноде получается тонкое блестящее покрытие серо-стального, иногда серо-сиреневого цвета, представляющее собой, повидимому, закись меди, подобную той, которую получал в своих опытах Хеджес. Влияние вольфраматов сказывается на покрытии недостаточно отчетливо.

В случае молибдатов получается, как и с чистой щелочью, черное ровное окрашивание, лишь несколько иного, более глубокого оттенка. Если же в ванне

ТАБЛИЦА 1

№ опыта	Концентрация		Вид оксидного покрытия
	NaOH, %	(NH ₄) ₂ MoO ₄ , %	
1	5	—	Неровное темнокоричневое. Покрыты лишь отдельные участки Черные с красноватым оттенком Часто неровные Черное ровное, нестирающееся Черно-синее, неровное, при трении пачкает
2	10	—	
3	15	—	
4	20	—	
5	5	0.001	Светлокоричневое независимо от времени
6	5	0.1	
7	5	1.0	
8	5	3.0	
9	15	0.001	Видимого покрытия не образуется Черное, равномерное
10	15	0.1	
11	15	1	
12	15	3	

присутствует аммиак, например добавлен молибдат аммония, то образующийся оксид имеет цвет от красно-коричневого до темнокоричневого, указывающий на присутствие в слое закиси меди. Аммиак может быть удален обработкой ванны током.

Более подробно изучалась оксидировка в растворах щелочи и щелочи с добавками молибдата, поскольку эти электролиты оказались наилучшими. Влияние концентрации электролита на анодное образование окиси меди видно из табл. 1 (стр. 27). Опыты велись при плотности тока 0.01 А/см^2 и длительности электролиза 15 минут.

Особенно существенное влияние на процесс анодной оксидировки меди и латуни оказывает плотность поляризующего тока. Покрытие оксидом, очевидно, будет иметь место в том случае, если скорость образования ионов меди на аноде такова, что почти все они, не успевая уйти с анода в раствор, связываются кислородом в оксид. Предполагается при этом, что достаточное количество ионов гидроксидов в непосредственной близости к аноду обеспечивается довольно высокой концентрацией щелочи. В случае, если на аноде будет образовываться значительно больше ионов, чем то количество их, которое за это время может войти в реакцию с образованием кислородного соединения меди, то металл будет анодно растворяться. Если же поляризация анода будет слабой, то, как видно из нижеприведенной табл. 2, вместо окиси на аноде осаждается преимущественно закись. Опыты по выяснению влияния плотностей тока велись при тех же условиях: температура ванны 80° и длительность электролиза 15 минут.

Как видно из табл. 2, получение оксидного покрытия возможно лишь в довольно узких пределах плотностей тока на аноде.

ТАБЛИЦА 2

№ ц/п.	Плотность тока на аноде А/см^2	Вид оксидного покрытия			
		15% NaOH	15% NaOH + + 0.1% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$	15% NaOH + + 1% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$	15% NaOH + + 3% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$
1	0.002	—	—	Покрытие серого цвета	Покрытие серого цвета
2	0.005	Ровное черное покрытие	Ровное черное покрытие	Ровное черное покрытие	Ровное черное покрытие
3	0.01				
4	0.02	Покрытия видимого не образуется	Образуется желтоватый слой	Серо-коричневое покрытие	Серо-коричневое покрытие
5	0.03	Видимого покрытия не образуется	Видимого покрытия не образуется	Видимого покрытия не образуется	Видимого покрытия не образуется

Равномерный черный слой оксида можно получить при $d_A = 0.005 \text{ А/см}^2$; быстрее и лучше оксид образовывается при $d_A = 0.01 \text{ А/см}^2$. При плотностях тока ниже и выше этих значений получить равномерный оксид нам не удалось.

Опыты показали, что для получения равномерного черного покрытия при плотности тока на аноде 0.01 А/см^2 необходимо поляризовать анод в течение 4 минут. Дальнейшая обработка на внешний вид осадка уже не влияет. Влияние добавки в электролит соли молибдата детальной выясняется ниже, но здесь все же следует отметить, что в присутствии уже небольших количеств молибдата в ванне процесс оксидировки ускоряется: оксидное покрытие получается за 3 минуты, в то время как без молибдата это требует 4 минут. Опыты проводились при температуре 80° и при концентрации NaOH 15%. Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

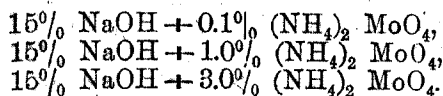
№ опыта	Время электролиза, мин.	15% NaOH	15% NaOH + + 0.1% (NH ₄) ₂ MoO ₄	15% NaOH + + 1% (NH ₄) ₂ MoO ₄	15% NaOH + + 3% (NH ₄) ₂ MoO ₄
1	1	Оксидное покрытие только по краям пластины	Покрытие только по краям	Покрытие только по краям	Покрытие только по краям
2	2	Оксид покрывает пластину прибл. наполовину	Покрывается около половины пластины	Покрывается около половины пластины	Покрывается около половины пластины
3	3	Оксид покрывает прибл. 3/4 поверхности пластины	Оксидом покрыта вся поверхность пластины	Покрывается вся поверхность пластины	Покрывается вся поверхность пластины
4	4	Оксид покрывает равномерно всю пластину			
5	5				
6	10				
7	15				

Примечание. Незачерненные места пластин, подвергнутых обработке в течение 1—2 минут, покрыты серым блестящим нестирающимся слоем закиси меди. Полностью прооксидированные пластины имеют ровное черное бархатистое покрытие.

Состав оксидных покрытий

Анализу подвергались покрытия черного цвета, по внешнему виду которых можно было заключить, что они в основном состоят из окиси меди CuO. В осадке определялось содержание CuO. Для случаев, когда в ванну добавлялся молибдат, необходимо было проверить, не отлагаются ли наряду с оксидом меди также и окислы молибдена.

Для анализа отложений оксидировались пластины из чистой электролитической медной фольги с поверхностью 120 см² каждая. Электролит приготовлялся из химически чистых реактивов. Для выяснения влияния молибдата в ванне на состав осадков анализировались, кроме осадков, полученных в 15% NaOH, также и оксиды, полученные в ваннах с добавками молибдата



Оксидировка велась при плотности анодного тока 0.01 А/см², температуре 80° и длительности электролиза от 2 до 15 минут.

В процессе анодной оксидировки не только для случаев меди и латуни, но также и для алюминия, железа и др., наряду с образованием оксида, имеет место выделение свободного кислорода, сначала медленное, затем все более интенсивное. Иными словами, электрический ток в данном случае не используется полностью и равномерно в продолжение всего процесса на образование интересующего нас отложения. Определение количества оксида меди, образованного при различной длительности электролиза, дало возможность судить о том, как меняется коэффициент использования тока со временем.

Оксидное покрытие для анализа растворялось в 100 мл /2 н. соляной кислоты; количество оксида определялось взвешиванием пластины до и после растворения.

Контрольные опыты с неоксидированными медными пластинами показали, что металлическая медь в 2 н. HCl почти не растворяется, при анализах этих

растворов в них обнаруживаются лишь следы меди, которые на точность определений не влияют.

После растворения покрытия солянокислый раствор нейтрализовался, и медь осаждалась в виде CuS и отфильтровывалась. В фильтрате в тех случаях, когда осадки получались из ванн, содержащих молибдат, определялся молибден. В осадках CuS определялась медь электроанализом. Молибден определялся колориметрическим методом, поскольку предварительные опыты показали, что он содержится в осадках лишь в очень малых количествах. В результате анализов выяснилось, что в оксидном слое находятся лишь следы молибдена. Следовательно, окислы молибдена на аноде не осаждаются, а присутствие следов молибдена в осадке, вероятно, объясняется тем, что осадок адсорбирует небольшие количества молибдата при электролизе, и промывкой их целиком удалить не удается.

Анализы показали, как это видно из табл. 4, что покрытие, получаемое при оксидировке при упомянутых выше условиях, состоит в основном из окиса меди CuO . Что касается присутствия закиси меди в отложении, то можно с уверенностью сказать, что она в очень небольших количествах присутствует в слое, непосредственно прилегающем к основному металлу; доказательством этому может служить то обстоятельство, что при растворении покрытия в HCl черный слой растворяется очень быстро, затем на пластине остается равномерный очень тонкий коричневатый слой, который растворяется очень медленно. Принимая во внимание различие растворимостей CuO и Cu_2O в растворах HCl , этот слой, вероятно, следует считать закисью меди.

ТАБЛИЦА 4

№ опыта	Электролит	Время, мин.	Вес осадка, г	Вес CuO на основе электро- анализа, г	Толщина слоя, μ	Выход тока, %
1	15% NaOH	2	0.0644	0.0698	0.8	100
2	15% NaOH	3	0.1005	0.1004	1.3	100
3	15% NaOH	4	0.1318	0.1315	1.7	100
4	15% NaOH	5	0.1890	0.1889	1.8	98
5	15% NaOH	10	0.1714	0.1714	2.2	58
6	15% NaOH	15	0.1861	0.1854	2.4	42
7	15% $\text{NaOH} + 0.1\%$ $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$. .	2	0.0646	0.0645	0.8	100
8	" " " "	3	0.0802	0.0802	1.0	100
9	" " " "	4	0.1131	0.1126	1.4	91
10	" " " "	5	0.1342	0.1337	1.7	90
11	" " " "	15	0.1772	0.1770	2.3	40
12	15% $\text{NaOH} + 1\%$ $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$. .	2.5	0.0709	0.0708	0.9	100
13	" " " "	3	0.1115	0.1114	1.5	100
14	" " " "	4	0.1228	0.1224	1.6	99
15	" " " "	5	0.1370	0.1365	1.7	88
16	" " " "	15	0.2372	0.2367	3	50
17	15% $\text{NaOH} + 3\%$ $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$. .	2	0.0700	0.0698	0.9	100
18	" " " "	3	0.1178	0.1177	1.5	100
19	" " " "	4	0.1228	0.1227	1.6	96
20	" " " "	5	0.1451	0.1442	1.8	93
21	" " " "	10	0.1788	0.1785	2.3	56
22	" " " "	15	0.2936	0.2932	3	50

При обработке покрытия соляной кислотой в течение 20 минут, как это было принято в наших опытах, этот слой оставался на поверхности меди.

Добавки молибдата в ванну, как это видно из графы „Выход тока“, позволяют лучше использовать ток при оксидировке, следовательно получить за одно и то же время более толстые покрытия. Особенно это относится к случаям, когда длительность электролиза достигает 15 минут.

Определение количества свободного кислорода, выделяющегося на аноде

Вторым методом определения коэффициента использования тока при оксидировке может служить измерение количества выделившегося с анода за время электролиза газа. Вместе с тем кинетика выделения газа с анода может дать указания на ход образования оксида.

Измерения количества газа, выделяющегося при электролизе, делались в течение времени от 1 до 30 минут.

Условия оксидировки применялись вышеупомянутые: 15% NaOH, также и с добавками молибдата, плотность тока 0.01 А/см², температура 80°. Анодное пространство при этом отделялось пористой глиняной диафрагмой. Газ измерялся газовой бюреткой с водяным охлаждением, емкостью на 10 мл, градуированной на 0.1 мл³ (рис. 1). Как и следовало ожидать, анализ газа путем поглощения его щелочным раствором пирогаллола показал, что он состоит целиком из кислорода. Для контроля выхода тока в цепь был включен газовый кулометр. Табл. 5 дает результаты таких измерений в 15% растворе NaOH.

Влияние добавок молибдата в ванну можно проследить также и по количеству выделяющегося с анода при оксидировке кислорода. Из сравнения скорости выделения кислорода в ваннах с молибдатом и без него видно, что в ваннах с молибдатом начало интенсивного выделения кислорода — точка поворота на кривых — наступает позже, и за первые минуты, когда газ выделяется лишь очень медленно, его выделяется меньше, чем в ваннах без молибдата (рис. 2). Иными словами, молибдат в ванне влияет на ход оксидировки, задерживая выделение свободного кислорода и повышая использование тока на саму оксидировку. В случае меди расположение кривых то же, но менее четко определена точка поворота.

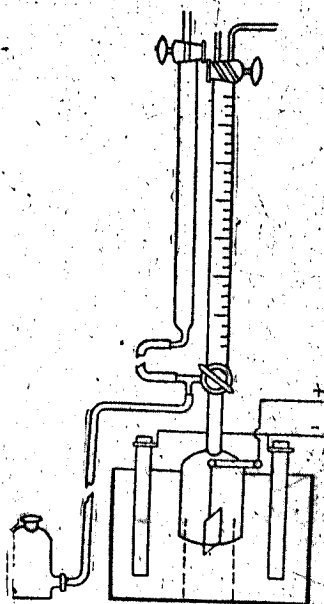


Рис. 1.

ТАБЛИЦА 5

№ п/п.	Время, мин.	Темпер. газа, °С	Баром. давл., мм	Колич. газа в мл		Колич. кислорода, приведен. к норм. условиям		Выход тока для CuO, %
				в кулометре	в бюретке	в кулометре	в бюретке	
1	5	9	750.7	10.6	0.85	3.3	0.3	91
2	10	13	750.4	25.6	4.5	7.8	4.2	46
3	15	15	750.4	37.2	7.1	11.3	6.5	42
4	25	13	750.4	53.2	10	16.5	9.2	44

Изменения потенциала анода при оксидировке

Измерения потенциала анода имели целью проследить процессы, происходящие на поверхности меди или латуни при их оксидировке, а также и изменения, вносимые в процесс добавками молибдата. Измерения производились по компенсационному методу. Исследуемый анод включался против галомельного электрода с насыщенным раствором KCl. Электролитом служил 15% раствор NaOH, один или с добавками молибдата. Но высокая концентрация щелочи оказалась неудобной в том отношении, что опыты хорошо воспроизводились лишь в свежеприготовленных растворах, при попытке же вести в одном и

том же растворе повторные опыты поляризационные кривые искажались. Видимо, причиной этого было накопление большого количества ионов меди в растворе (раствор окрашивался) вследствие значительной растворимости окиси меди в концентрированной щелочи. Поэтому часть опытов была проведена в 1% растворе NaOH. В этом случае опыты в том же растворе были вполне воспроизводимы.

На диаграмме рис. 3 представлены поляризационные кривые латунного анода в 15% и в 1% NaOH, также и с добавками молибдата. Все эти кривые имеют одинаковый характер, т. е. изменение потенциала в сторону более положительных значений некоторое время идет постепенно, затем наступает резкий скачок, который, вероятно, соответствует моменту, когда поверхность затягивается окислом меди, после чего изменения продолжают в ту же сторону снова медленно. Характерно, что добавки молибдата сдвигают положение скачка потенциала в сторону более низких плотностей поляризу-

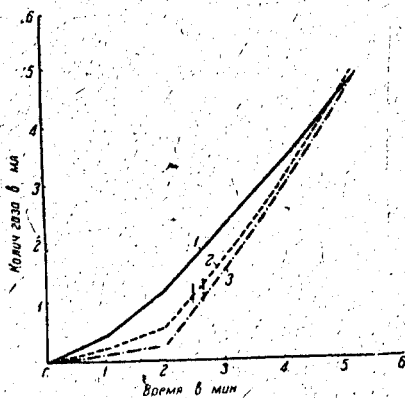


Рис. 2.

1 — 15% NaOH; 2 — 15% NaOH + 0.01% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$;
3 — 15% NaOH + 0.1% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$.

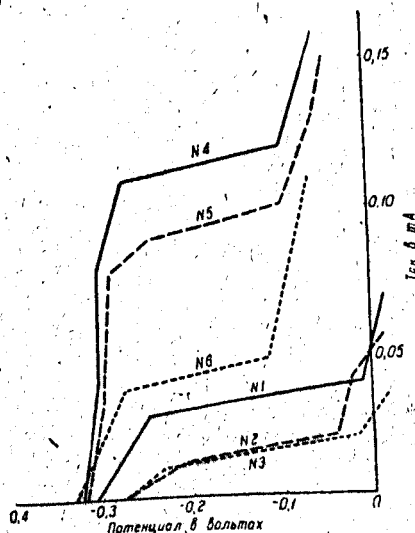


Рис. 3.

№ 1 — 1% NaOH; № 2 — 1% NaOH + 0.001% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$; № 3 — 1% NaOH + 0.01% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$;
№ 4 — 15% NaOH; № 5 — 15% NaOH + 0.001% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$;
№ 6 — 15% NaOH + 0.01% $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$.

ющего тока, т. е. изменения поверхности анода в присутствии молибдата наступают быстрее, и чем выше концентрация молибдата, тем ниже плотность поляризующего тока, при котором наступает скачок.

Влияние присутствия молибдата в ванне на процесс оксидировки меди и латуни заметно и по внешнему виду осадка и по большей скорости оксидировки. Сравнения весовых количеств осадков, полученных при прочих равных условиях из ванн с молибдатом и без молибдата (табл. 4), показывают, что в большинстве случаев количество образовавшейся на аноде CuO больше, если в ванне присутствует молибдат. Из кривых выделения кислорода на аноде видно, что приложенная электроэнергия в присутствии молибдата используется несколько больше на оксидировку металла и меньше на выделение свободного кислорода. Поляризационные кривые в растворах с молибдатом обнаруживают характерный скачок потенциала анода при меньших плотностях поляризующего тока. Все это приводит к выводу, что соли молибдата производят каталитическое действие на процесс анодной оксидировки меди и латуни.* При этом смещается равновесие между оксидом и свободным кислородом на электроде в сторону большего образования оксида, а перенапряжение кислорода на меди и латуни возрастает.

* Такое же действие солей молибдата, пожалуй, даже более резко выраженное, нами наблюдается при анодной оксидировке железа в щелочах.

Не останавливаясь подробно на механизме действия молибдата на процесс, все же можно сказать, что при оксидировке, как и в других случаях катализа соединениями молибдена, имеет, вероятно, место образование промежуточных соединений типа пермолибдатов,¹¹ которые являются переносчиками активного кислорода к меди.

Выводы

1. Разработан метод анодной оксидировки меди и латуни, дающий возможность получить равномерные нестирающиеся покрытия совершенно черного цвета, при одновременном повышении стойкости металла против коррозии.
2. Изучен состав осадков, получаемых при оксидировке, и определен выход тока.
3. Путем измерения скорости выделения свободного кислорода в процессе оксидировки, определения количества образовавшейся CuO и снятия поляризационных кривых медного и латунного анода установлено каталитическое влияние солей молибдата на процесс оксидировки металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brown a. Mathers. J. Phys. Ch., **10**, 89 (1906). — 2. E. Müller. Z. Elektroch., **13**, 133, (1907). — 3. P. Jacquet. Trans. Electroch. Soc., **69**, 2, 22 (1936). — 4. Hedges. J. Chem. Soc., **1926**, 1544. — 5. Abel u. Redlich. Z. Elektroch., **34**, 323 (1928). — 6. Buchner. Die Metallfärbung. — 7. H. Krause. Metallwirtschaft u. Metallwissenschaft, **14**, 1015 (1935). — 8. Kellner a. Curtis. Ind. Eng. Ch., **22**, 1821 (1930). — 9. L. Haase. Z. f. Metallkunde, **26**, 185 (1934). — 10. H. Krause. Metallwaren Industrie u. Galvanotechnik, **10**, 209 (1935). — 11. Н. И. Кобозев и Н. Н. Соколов. Ж. Физ. X, **IV**, вып. 3, 275 (1933).

Поступило в Редакцию
25 апреля 1937 г.

OXYDATION ANODIQUE DU CUIVRE ET DU LAITON

T. G. Liapuncova et A. I. Barašenkova

1. On a élaboré une méthode d'oxydation anodique du cuivre et du laiton qui donne la possibilité d'obtenir des revêtements uniformes ineffaçables de couleur tout-à-fait noire, avec un rehaussement simultané de la stabilité du métal contre la corrosion.
2. On a étudié la composition des précipités obtenus lors de l'oxydation et on a déterminé le rendement du courant.
3. Au moyen de la mesure de la vitesse du dégagement de l'oxygène libre dans le procès de l'oxydation, du dosage de CuO et du dressage des courbes de polarisation des anodes de cuivre et du laiton on a démontré l'influence catalytique des sels de molybdate sur le procès de l'oxydation des métaux.