

рости скольжения 1 см/с. Это значение значительно ниже коэффициента трения для чистого никелевого покрытия, которое составляет 0,21-0,22[1].

Композиционные электрохимические покрытия на основе никеля, содержащие оксид ниобия (V), обладают в сравнении с чистым никелевым покрытием повышенными физико-механическими свойствами. Они имеют высокую микротвердость при добавлении даже небольших количеств оксида ниобия в электролит, более низкое значение коэффициента трения. Наилучшие результаты были получены при концентрации дисперсной фазы 5-10 г/л, плотности тока 1,5-2,0 А/дм² и температуре электролита 30-40°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. В., Балакай В. И., Щербаков И. Н., Арзуманова А. В., Старунов А. В., Мурзенко К. В. Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля // Успехи современного естествознания. 2015. №1. С. 1335–1338.

УДК 621.793

А.А. Майзелис, канд. техн. наук;
А.И. Пилипенко, канд. техн. наук;
Т.А. Белоус; Г.В. Овчаренко
(НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина)

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Cu-Sn ИЗ ПОЛИЛИГАНДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Введение. Покрытия сплавом Cu-Sn различного состава используют как в качестве декоративных, так и для придания поверхности специальных свойств [1]. Бронзирование производят, в основном, в электролитах, содержащие цианид-ионы. Предлагаемые взамен электролиты [2] имеют ряд общих недостатков, связанных с окислительно-восстановительными процессами как в электролите, так и при взаимодействии с поверхностью покрываемых деталей. Следствием первых является нестабильность электролитов, следствием вторых – нарушение сцепления покрытия с основой.

Ионы положительного металла, меди, находящиеся в электролите, могут участвовать в различных реакциях контактного обмена с более отрицательной поверхностью, как деталей, так и оловянных анодов. Кроме того, в процессе приготовления и обслуживания электролита может быть задействована реакция

контактного обмена оловянного порошка или стальной стружки с ионами Cu^{2+} .

Введение дополнительных лигандов в пирофосфатные электролиты приводит к существенному улучшению их свойств. В частности, изменение условий выделения металлов и растворения покрываемой основы создает возможность снижения скорости контактного обмена в системе электролит-обрабатываемая деталь.

Цель работы – оценить скорость контактного вытеснения ионов меди из полилигандных электролитов бронзирования на основе пирофосфата калия поверхностью олова и стали Ст3 в слабокислой и слабощелочной средах.

Методика. Исследования проводили в полилигандных электролитах на основе пирофосфатного электролита состава, моль/дм³: CuSO_4 – 0,3; SnSO_4 – 0,1; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 1. Базовые растворы имели pH 4 и pH 8. В них, в качестве дополнительных лигандов, вводили аммиак, сульфосалицилат, этилендиаминтетрауксусную и аминоксусную кислоты.

Поляризационные зависимости J - E и хронопотенциограммы E - t , получали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, результаты регистрировали в электронном виде на персональном компьютере с помощью двухканального вольтметра и программы «TeleMax» (5-100 сигналов в секунду). Рабочими электродами были образцы из стали Ст3, меди и олова. Электрод сравнения – хлорид серебряный. Скорость развертки потенциала составляла 5-50 мВ/с.

Параметры кинетики контактного обмена получали методом Донченко-Антропова, который заключается в рассмотрении сопряженных реакций, одна из которых (выделение металла) происходит на катодных участках поверхности, а вторая (растворение отрицательного металла) – на анодных участках [3]. Использовали вариант компьютерной обработки данных, предложенный в [4].

Результаты и обсуждение. Исходными данными для расчета параметров контактного обмена в процессе электроосаждения сплава Cu-Sn в качестве катодных составляющих использовали катодные поляризационные зависимости, полученные в исследуемых полилигандных электролитах бронзирования на меди, и анодные поляризационные зависимости на олове и стали Ст3 в соответствующих фоновых электролитах – полилигандных растворах, в которых соли меди и олова заменены сульфатом натрия. Кроме того, использовали зависимости во времени потенциала образцов из стали и олова, погруженных в электролиты бронзирования при исследуемых значениях pH без тока.

Например, с использованием экспериментальных данных, приведенных в [5], получены параметры кинетики контактного обмена в базовых пирофосфатных электролитах. Рассчитаны величины тока контактного обмена и построены теоретические зависимости скорости контактного обмена от потенциала погруженной поверхности (рис. 1).

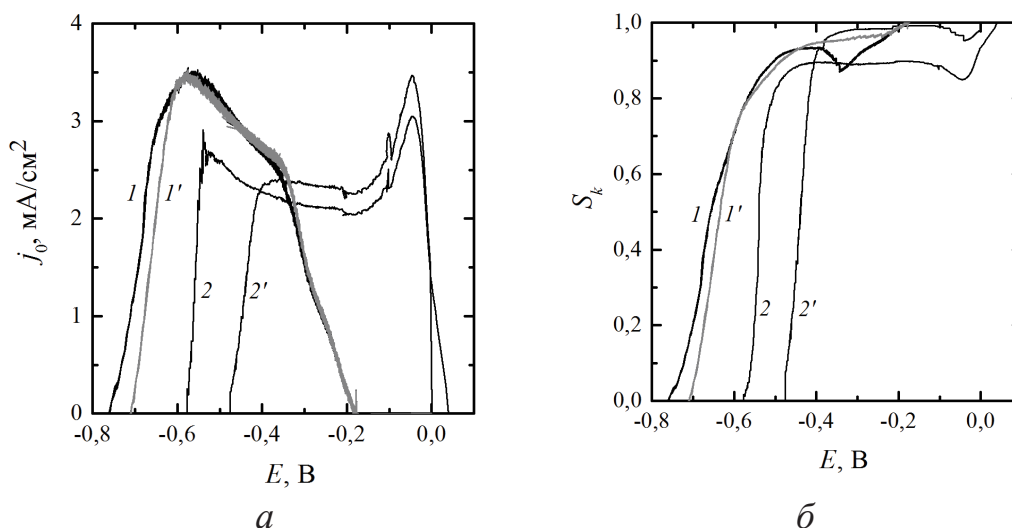


Рисунок 1 – Зависимости плотности тока контактного обмена J_0 (а) и доли поверхности S_k образцов из Sn (1, 2) и стали Ст3 (1', 2'), занятой катодными участками (б), от их потенциала E в пирофосфатном электролите, рН: 1, 1' – 8; 2, 2' – 4

Максимальная величина плотности тока контактного обмена электролита и со сталью (рис. 1 а, кр. 1'), и с оловом (кр. 1) выше при рН 8, чем при рН 4 (кр. 2' и 2 соответственно). Однако в слабокислой среде она отвечает области предельного тока выделения меди, а в слабощелочной – области потенциалов начала соосаждения олова с медью.

Слой меди, осаждаемой в отсутствии тока на олове, более пористый в сравнении со слоем, осаждаемым на углеродистой стали: доля поверхности образцов из стали Ст3 (1', 2' рис. 1 б), занятая катодными участками, приближается к 1.

Плотность тока контактного обмена пирофосфатного электролита бронзирования со сталью в слабокислом среде стабилизируется на уровне 2,39 mA/cm^2 (кр. 1 рис. 2 а), почти в 8,3 раз превышает величину плотности тока в слабощелочной среде (кр. 2). Плотность тока контактного обмена электролита с поверхностью олова при рН 8 быстро, до 10 секунд, уменьшается с 3 mA/cm^2 до

0,2 мА/см² (кр. 2'). Такая же максимальная величина плотности тока обмена достигается при рН 4 только через 20 секунд (кр. 1').

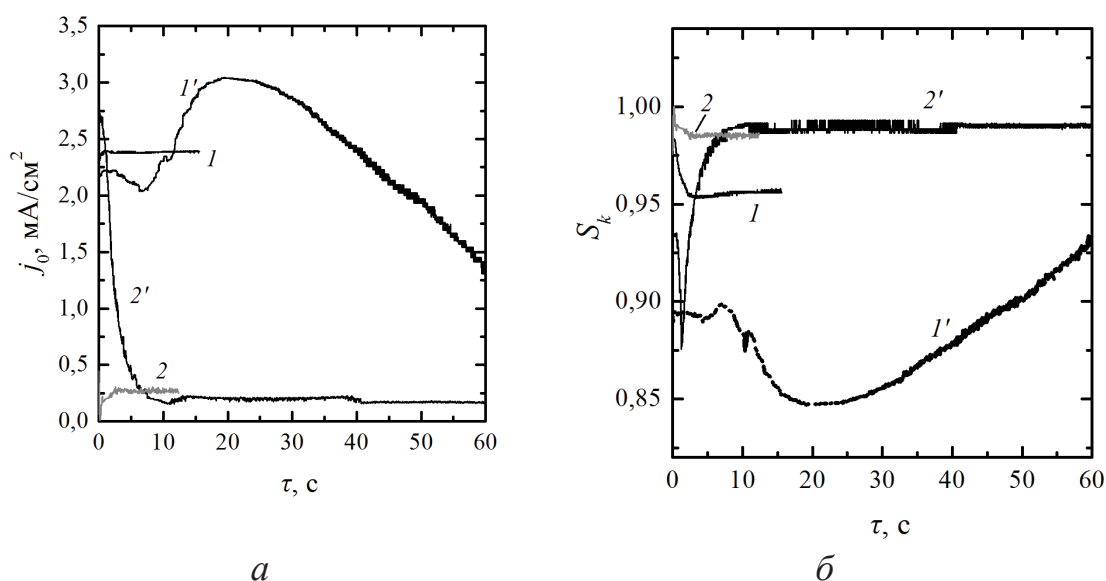


Рисунок 2 – Изменение во времени τ плотности тока контактного обмена $J_0(a)$ и доли поверхности S_k образцов из стали Ст3 (1, 2) и Sn (1', 2'), занятой катодными участками, в пирофосфатном электролите, рН: 1, 1' – 4; 2, 2' – 8

В слабо щелочном пирофосфатном электролите бронзирования поверхность олова в течение 8 секунд (кр. 2' рис. 2 б) и поверхность стали в течение 2 секунд (кр. 2) практически полностью покрываются медью. При подкислении электролита площадь катодных участков уменьшается (кр. 1 и 1'), в большей степени на олове (кр. 1') за счет роста площади пор, сквозь которые растворяется поверхность.

Аналогичным образом определены зависимости плотности тока контактного обмена и доли катодных участков поверхности от потенциала погруженных в исследуемые полилигандные электролиты для осаждения сплава Cu-Sn образцов из олова и стали Ст3, что позволяет прогнозировать скорость контактного обмена при их использовании и свойства осадка в зависимости от материала электрода и состояния поверхности электроотрицательного металла.

Определены, также, зависимости плотности тока контактного обмена и доли катодных участков поверхности от времени нахождения отрицательного металла в полилигандных электролитах бронзирования без тока, что позволяет как прогнозировать поведение оловянных анодов в электролите, так и оценить критическое время пребывания стальных деталей в электролитах без тока, а также

дисперсность оловянного порошка, в случае его использования для пополнения электролита ионами олова.

Выводы. В пирофосфатном электролите при рН 8 на углеродистой стали и на олове без тока осаждаются розовый слой компактной меди, прочно сцепленный с основой, а при рН 4 медь выделяется на предельном диффузионном токе, образуя рыхлый осадок, плохо сцепленный с основой. Установившееся значение плотности тока контактного обмена пирофосфатного электролита, имеющего рН 4, со сталью в 8,3 раза выше, по сравнению с электролитом, который имеет рН 8. Взаимодействие электролита более интенсивно в слабокислой среде, чем в слабощелочной, также и с оловом.

Введение в пирофосфатный электролит бронзирования дополнительных лигандов, способствующих получению более качественных катодных осадков, в случае связывания при этом ионов растворяющегося металла в более прочные комплексы, чем соответствующие комплексы меди, приводит к увеличению скорости контактного обмена электролита с поверхностью обрабатываемых деталей.

Публикация содержит результаты исследований, проведенных по гранту Президента Украины по конкурсному проекту Ф70/18701 Государственного фонда фундаментальных исследований

ЛИТЕРАТУРА

1. Гальванотехника: Справ. изд. / [Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галь И.Е. и др.]; под. ред. А.М. Гимберга // М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
2. В.В. Бондарь, В.В. Гринина, В.Н. Павлов Электроосаждение двойных сплавов // Итоги науки и техники. – 1979. – Т. 16.
3. Донченко М.И. О контактном выделении металлов / М.И. Донченко, Л.И. Антропов // Ж. прикл. хим. – 1972. – Т.45. – Вып. 2. – С. 291-296.
4. The Effect of Ligands on Contact Exchange in the NdFeB-Cu^{2+} – $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ – NH_4^+ System / [Maizelis A.A., Tul'skii G.G., Bairachnyi V.B., Trubnikova L.V.] // Russ. J. Electrochem. – 2017. – V. 53 (4). – P. 417–423.
5. Майзеліс А.О. Кінетичні закономірності контактної обміну у процесі бронзування /А.О. Майзеліс, Г.В. Овчаренко// XXV Відкрита науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України КМН – 2017: матеріали доповідей, 27-29 вересня 2017 р., Львів. – Львів: ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2017. – С. 152–155.