

УДК 621.35

А.А. Гаврилова;
А.В.Хоменко;
В.М. Артеменко, доц., канд. техн. наук;
А.А. Майзелис, докт. техн. наук;
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ МЕДЬ-ЦИНК И ЦИНК-НИКЕЛЬ ИЗ ПИРОФОСФАТНО-ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Введение. Электролитические покрытия сплавами цинк-никель и медь-цинк востребованы в различных отраслях промышленности.

Цинк-никелевые сплавы (10-22 % Ni) используются в качестве покрытий с повышенными защитными свойствами благодаря сочетанию свойственного цинку анодного характера защиты стальной основы и высокому химическому сопротивлению, характерному для никеля [1]. Ведутся поиски стабильного в эксплуатации электролита, обеспечивающего воспроизводимое высокое качество покрытий.

Сплав медь-цинк, полученный в 1841 году Б.С.Якоби при электролизе раствора цианида калия с медными и цинковыми анодами, был первым электролитическим сплавом, не утратившим своей актуальности до сих пор. Обычно электролитическим способом получают покрытия сплавом медь-цинк, содержащие 60-70% меди (желтая латунь). Такие покрытия легко полируются, имеют красивый внешний вид и золотистый цвет, чем обусловлено их широкое использование для декоративной обработки различных изделий «под золото». Латунные покрытия также применяются для обеспечения прочного сцепления поверхности стальных и алюминиевых деталей с резиной при горячем прессовании.

Длительное время для осаждения покрытий сплавом медь-цинк используются электролиты, содержащие токсичные цианистые соединения. В поисках альтернативы цианистым электролитам предложено ряд комплексных электролитов, наиболее перспективными из которых являются электролиты на основе полилигандных систем, содержащих в качестве основного лиганда пирофосфат.

Цель данной работы состояла в получении кинетических закономерностей при соосаждении цинка с медью и никелем из пирофосфатно-цитратных электролитов и установлении основных параметров получения покрытий сплавами медь-цинк и цинк-никель.

Методика. Покрытия сплавами цинк-никель и медь-цинк осаждали из пирофосфатно-цитратных электролитов [2]. При изучении

кинетики катодных процессов использовали циклическую вольтамперометрию. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата MTech PGP – 550M [3]. Скорость развертки потенциала составляла 0,01 В/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (значения потенциалов на рисунках приведены по отношению к данному электроду). Регистрацию выходных параметров осуществляли при помощи специальной программы на ПК. Плотность тока определяли по отношению к геометрической поверхности рабочего электрода.

Элементный состав сплавов устанавливали при помощи рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре СПРУТ.

Результаты и обсуждение. На основании анализа поляризационных зависимостей, полученных в электролитах с разными соотношениями концентраций как комплексообразователей, так и лигандов, обоснованы составы электролитов.

Для осаждения сплава медь-цинк (желтая латунь) оптимальным является соотношение компонентов (в молях) $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Zn}^{2+}] : [\text{Cit}^{3-}] : [\text{P}_2\text{O}_7] = (1 : 5) : 0,5 : 3$, что соответствует электролиту состава, г/дм³: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 9$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 53$, $\text{K}_3\text{Cit} - 34$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 - 224$.

Цинк и сплав цинк-никель осаждали из электролитов с соотношением компонентов $[\text{M}^{2+}] : [\text{Cit}^{3-}] : [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}] = 1 : 0,5 : 2$ при содержании металлов 0,2 моль/дм³.

Выход по току сплавов медь-цинк и цинк-никель, в основном, определяется выходом по току цинка в исследуемой системе. Установлено, что, в зависимости от потенциала осаждения, выход по току цинка в полилигандном пирофосфатно-цитратном электролите выше в 1,5 – 2,5 раз по сравнению с осаждением в соответствующих монолигандных электролитах.

На рис. 1 приведены катодные ветви циклических вольтамперограмм: полученной в электролите, содержащем ионы меди и цинка (рис. 1, кр. 1, 1'), и полученных в присутствии ионов только одного из металлов (меди – кр. 2, 2', цинка – кр. 3, 3'). При совместном выделении обоих металлов наблюдаются две волны (рис. 1, кр. 1), первая из которых соответствует области потенциалов выделения меди (рис. 1, кр. 2), а вторая совпадает с областью потенциалов выделения цинка (рис. 1, кр. 3) при раздельном разряде этих металлов. Обратный ход зависимости (рис. 1, кр. 1') выделения сплава располагается между соответствующими зависимостями для меди и цинка (ближе к цинку), что дает основание полагать, что выделение меди в сплав происходит со сверхполяризацией.

Предполагаемый механизм катодного процесса состоит в том, что стадии разряда предшествует химическая стадия диссоциации смешанных пирофосфатно-цитратных комплексов меди. Наличие двух замедленных стадий, химической и электрохимической, способствует как сближению потенциалов выделения меди и цинка, так и формированию мелкокристаллических покрытий.

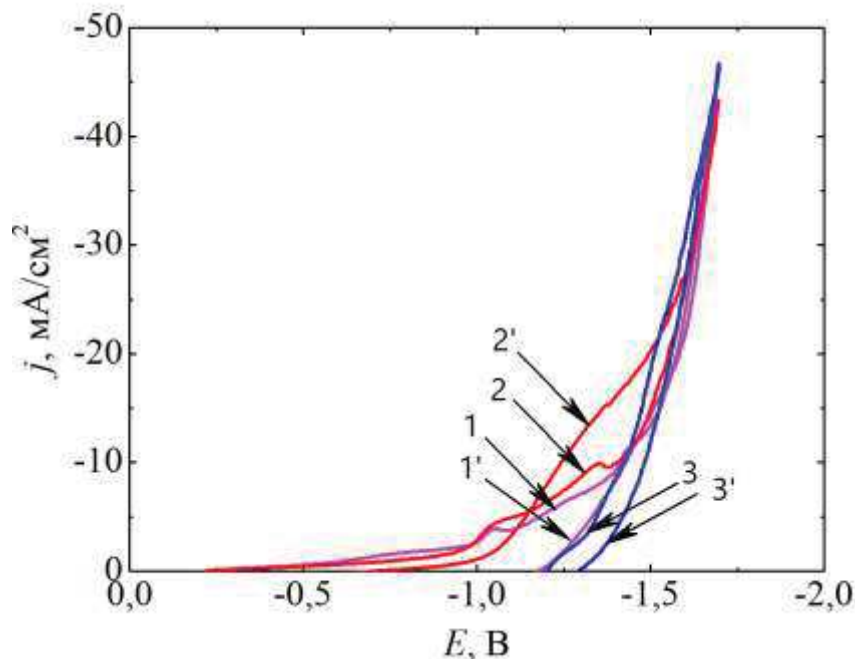


Рисунок 1 – Циклические вольтамперограммы при совместном (1) и раздельном (2, 3) восстановлении меди (2) и цинка (3): 1-3 – прямой ход; 1'-3' – обратный ход

Выбор диапазона рабочих плотностей тока осуществлялся при помощи хронопотенциограмм осаждения покрытий сплавом медь-цинк в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока от 0,3 до 1,5 А/дм². Визуальный осмотр показал, что осаждаются компактные покрытия мелкокристаллической структуры. Покрытия, осажденные при низких плотностях тока, имеют красноватый оттенок, а при высоких – зеленоватый. Покрытия желтого цвета осаждаются в интервале плотностей тока 0,7–1,2 А/дм².

Данные рентгенофлуоресцентного анализа элементного состава сплава находятся в соответствии с результатами визуального осмотра покрытий. В диапазоне плотностей тока 0,5–1,0 А/дм² осаждаются покрытия сплавом желтая латунь стабильного состава (рис. 2).

С увеличением плотности тока наблюдается снижение выхода по току сплава медь-цинк от 68 % до 52 %. Это объясняется тем, что

при низких плотностях тока (область потенциалов до $-1,0$ В) на катоде осаждается медь, а при дальнейшей поляризации, в условиях соосаждения с цинком, растет доля тока, затрачиваемая на выделение водорода. В рабочем диапазоне плотностей тока выход по току выделения сплава Cu-Zn составляет порядка 65 %.

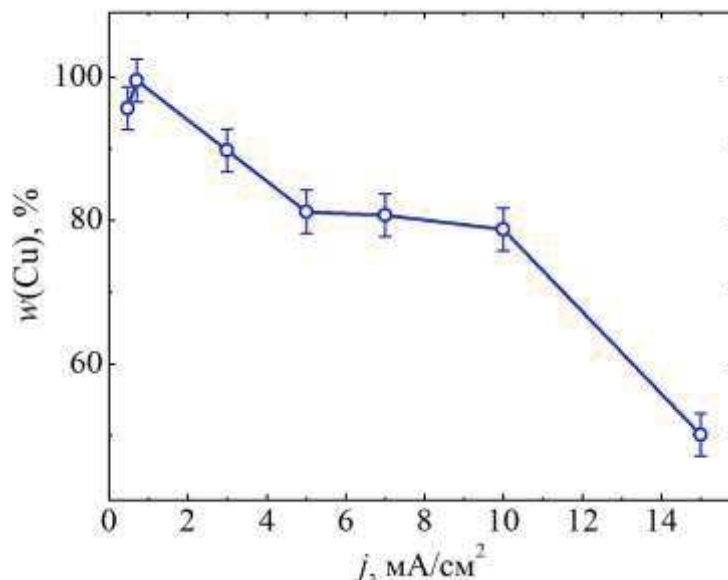


Рисунок 2 – Зависимость элементного состава сплава Cu-Zn от плотности тока

Покрyтия сплавом цинк-никель, получаемые из цитратно-пирофосфатного электролита, в широком диапазоне его состава и значений плотности тока, содержат, в основном, γ -фазу и осаждаются с выходом по току 40–60 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Corrosion mechanism of nanocrystalline Zn–Ni alloys obtained from a new DMH-based bath as a replacement for Zn and Cd coatings / [Z. Feng, M. An, L. Ren et al.] // RSC advances. – 2016. – Vol. 6. – No. 69. – P. 64726-64740.
2. Пирофосфатно-цитратні електроліти для осадження покриттів сплавами Zn-Ni, Zn-Sn, Cu-Zn / [О.З. Сергієнко, В.М. Артеменко, К.С. Рутковська, П.С. Ляхов, А.О. Майзеліс] // Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій: Міжнар. наук.-практ. конф., 7-8 листоп. 2019: матер. конф. – ХНУМГ імені О.М. Бекетова, 2019. – P. 155.
3. Пацай И.О. Потенциостат-гальваностат MТech PGP-550S. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://chem.lnu.edu.ua/mtech/devices.htm>