

УДК 621.793

С.Г. Дерибо, канд.техн.наук;
С.А.Лещенко, канд.техн.наук;
В.П.Гомозов, канд.техн.наук;
Т.В.Школьникова, канд.техн.наук
(НТУ «ХПИ», г.Харьков, Украина)

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ОЛОВО- ЦИНК В ПОЛИЛИГАНДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ОСНОВЕ ЦИТРАТНО-АММИАКАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Одним из наиболее распространенных защитно-функциональных покрытий сплавами является сплав олово-цинк. Такое покрытие, нанесенное на железо, является анодным относительно основы и обеспечивает ее электрохимическую защиту.

Известно [1], что покрытия, содержащие 20–30 % цинка, обладают лучшими защитными свойствами. Также они имеют высокую твердость, хорошо полируются и легко паяются, причем блеск и способность к пайке сохраняются продолжительное время.

Однако наиболее часто применяемые для получения сплава олово-цинк электролиты из-за наличия цианистых соединений являются токсичными и эксплуатируются преимущественно при повышенных температурах (60–70 °С).

Разработка и усовершенствование электролитов, не содержащих токсичных веществ и работающих без подогрева и перемешивания, является актуальной задачей. Цитратно-аммиакатные электролиты для нанесения сплава олово-цинк обладают именно такими достоинствами.

Цель исследования – определение оптимального состава электролита и условий электролиза для получения качественного, блестящего оловянно-цинкового покрытия.

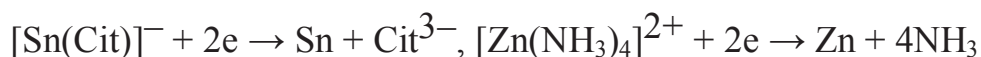
Методика исследований. Влияние состава электролита и режима электролиза на состав покрытия, выход по току сплава и свойства катодных осадков изучали в растворе, содержащем ZnO , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, а также неионогенную поверхностно-активную добавку – неонол [2].

Исследование проводили в стеклянной ячейке (объем электролита 100 мл) по трехэлектродной схеме с использованием в качестве электрода сравнения насыщенного хлорсеребряного электрода. Значения потенциалов пересчитывали относительно водородного электро-

да. В качестве вспомогательного электрода применялся платиновый электрод. Поляризационные измерения проводились в потенциодинамическом режиме. Поляризацию рабочего электрода осуществляли от потенциостата Р-45Х. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

Результаты исследований и их обсуждение.

Объектом исследования является цитратно-аммиакатный электролит для осаждения сплава Sn–Zn со столярным клеем и неонолом в качестве ПАВ. Разряд металлов на катоде осуществляется в соответствии с реакциями:



Поляризационные исследования показали, что катодная поляризация в комплексных электролитах с ПАВ имеет электрохимическую природу, а адсорбция ПАВ приводит к торможению электрохимической реакции (рис.1).

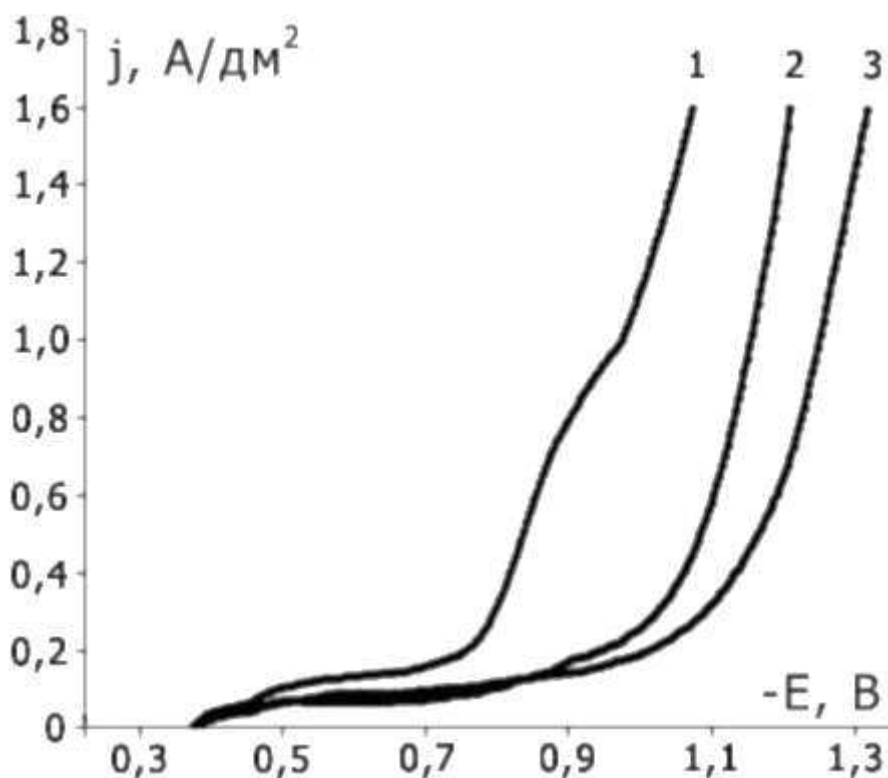


Рисунок 1. – Поляризационные зависимости катодного восстановления сплава Sn-Zn в растворе: 1 – без ПАВ; 2 – с добавкой клея столярного (1 г/дм³); 3 – с добавкой неонола (1 г/дм³).

В начале кривой 1 при плотности тока около $0,15 \text{ А/дм}^2$ наблюдается небольшая волна, вероятно свидетельствующая о восстановлении простых гидратированных ионов Sn^{2+} . При более отрицательных потенциалах ход кривой плавно переходит в экспоненциальную зависимость, характерную для электрохимического перенапряжения. Качество покрытия, полученного из электролита 1 (без ПАВ), неудовлетворительное: осадки имеют темный цвет, порошкообразную структуру, плохую адгезию.

В присутствии столярного клея (рис. 1., кривая 2) наблюдается торможение катодного процесса, кривая смещается в электроотрицательную область. Введение в электролит неонала еще больше тормозит катодный процесс (рис. 1, кривая 3) и подавляет восстановление ионов Sn^{2+} , о чем свидетельствует отсутствие волны в начале кривой.

Следует отметить, что в присутствии столярного клея покрытия осаждаются светло-серого цвета, хорошо сцепленные с основой, но имеющие грубую структуру. Добавка неонала к электролиту улучшает мелкокристалличность покрытия.

В присутствии ПАВ выход по току (ВТ) в исследуемом диапазоне плотностей тока не превышает 82 %. Это объясняется торможением процесса, вызванным адсорбцией ПАВ на поверхности катода. Для проникновения ионов металлов сквозь плотный адсорбированный слой необходима повышенная энергия активации, поэтому процесс протекает при значительном смещении потенциала в электроотрицательную сторону. Благодаря ПАВ покрытие осаждается мелкозернистым, но снижается катодный выход по току.

Для определения оптимального режима электролиза исследовалось влияние плотности тока в интервале $1\text{--}4 \text{ А/дм}^2$ на выход по току сплава ВТ.

Рост плотности тока приводит к увеличению поляризации и способствует формированию мелкокристаллических осадков, поэтому высокие плотности тока желательны и для увеличения производительности, и для улучшения структуры покрытия.

В исследуемом электролите с ростом плотности тока от $0,5 \text{ А/дм}^2$ до 4 А/дм^2 выход по току снижается с 82 до 52 % (рис.2, кривая 1). Поэтому, для обеспечения высокого выхода по току желательно, чтобы катодная плотность тока была не высокой.

Также исследовалось влияние плотностей тока на процентное содержание металлов в сплаве. С ростом плотности тока содержание

олова в сплаве уменьшается, соответственно содержание цинка в сплаве возрастает с 20 до 48 %.

Анализ зависимостей, представленных на рис.2, позволяет установить оптимальный режим электролиза с целью получения сплава заданного состава – 20 % Zn и 80 % Sn. Установлено, что качественные покрытия заданного состава осаждаются в интервале плотностей тока 1–1,5 А/дм². Дальнейшее повышение катодной плотности тока приводит к увеличению содержания олова в сплаве, резкому уменьшению катодного выхода по току сплава и ухудшению качества покрытий.

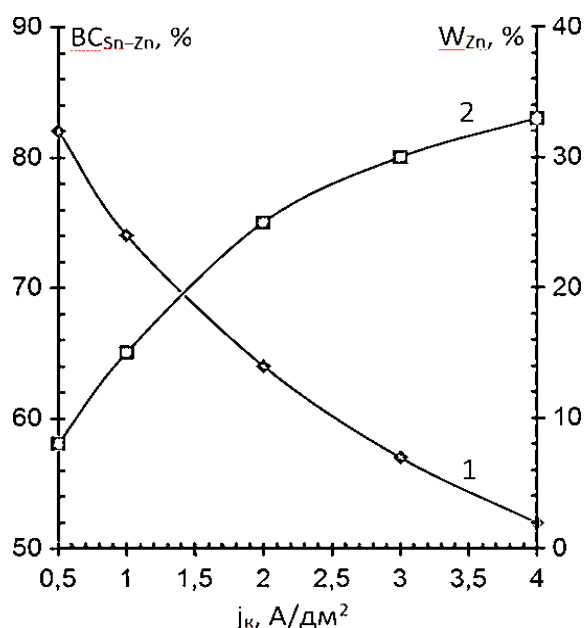


Рисунок 2 – Зависимость катодного выхода по току (кривая 1) и содержания цинка в сплаве олово-цинк (кривая 2) от катодной плотности тока

ЛИТЕРАТУРА

1. Якименко Г. Я., Артеменко В. М. Гальванічні покриття. Аспекти вибору, функціональні властивості і технологія одержання: навч. по-сібник. Харків: НТУ «ХПІ». 2009.– 148 с.
2. Патент UA 140166 U МПК C25D 3/60. Дерібо С.Г., Гомозов В.П., Тульський Г.Г. Електроліт для осадження покриттів із сплаву олово-цинк / Заявка: u201907276, 01.07.2019, опубл. 10.02.2020 Бюл. №3.
3. Якименко Г.Я., Артеменко В.М.. Технічна електрохімія. Ч. 3., Гальванічні виробництва: Підручник / За ред. д-ра техн. наук, проф. Б.І. Байрачного.– Харків: НТУ «ХПІ», 2006.– 272 с.