

А.Г. Холодкова, аспирант
А.Н. Серов, кандидат хим. наук
Т.А. Ваграмян, профессор, доктор техн. наук
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛТОЙ ЛАТУНЬЮ

Латунные покрытия, содержащие в своем составе 20 – 40% цинка, применяются в качестве подслоя для улучшения адгезии резины со сталью, как защитные покрытия, для декоративной отделки различных изделий и перспективны в качестве электродов в литиевых аккумуляторах.

Для электрохимического осаждения латунных сплавов наибольшее распространение получили цианистые электролиты. Используя цианидные комплексы, можно достигнуть наибольшего сближения как равновесных, так и катодных потенциалов [1]. Несмотря на хорошие технологические характеристики, цианидсодержащие электролиты чрезвычайно токсичны, в связи с чем в настоящее время разрабатывается большое количество бесцианидных электролитов латунирования. На сегодняшний день известны электролиты, не содержащие в своем составе токсичных веществ, на основе следующих соединений: глицерин, сорбитол, глюкогептонат, пирофосфат, цитрат, тартрат, ацетат холин, трилонат, маннитол, глицин, глюконат-сульфат, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) [2]. Однако получение латунных покрытий требуемого качества в бесцианидных электролитах достигается в очень узких диапазонах технологических параметров, поэтому лишь незначительное количество электролитов, не содержащих в своем составе ядовитых веществ, оказалось пригодным к эксплуатации в промышленных масштабах.

Из литературы известно о возможности применения для электроосаждения меди комплексных щелочных электролитов на базе фосфорорганических лигандов с различным числом функциональных групп [3]. Исследовалась модификация подобных электролитов с целью получения щелочного электролита, из которого возможно получить покрытия Cu-Zn.

Экспериментальная часть

В данной работе оценка влияния состава электролита и условий осаждения на состав формирующихся покрытий осуществлялась при помощи угловой ячейки Хулла объемом 250 мл в течение 15 минут

при силе тока 0,5 А. Шкала распределения плотностей тока по длине катода приведена на рис. 1. Перемешивание электролита осуществлялось сжатым воздухом. Процесс электроосаждения проводился при комнатной температуре.

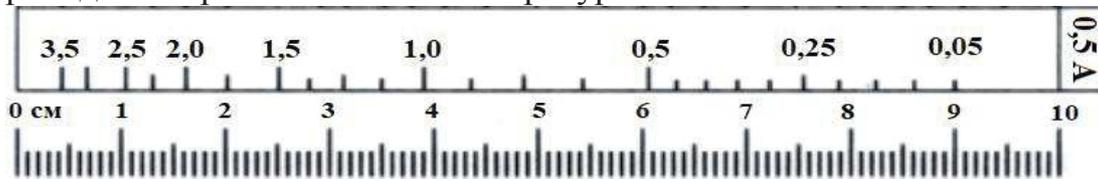


Рис.1. Распределение плотностей тока на катоде ячейки Хулла
I = 0,5 А

Снятие поляризационных кривых проводили с помощью потенциостата IPC-Pro MF в потенциодинамическом режиме при перемешивании. В качестве вспомогательного использовался электрод из никеля, электродом сравнения служил хлоридсеребряный, рабочие электроды изготавливались из стали марки 08пс площадью 0,01 дм² с нанесенным латунным, цинковым или медным покрытием. При построении графиков значения потенциала выражали относительно стандартного водородного электрода. Скорость развертки составляла 1 мВ/с, снятие поляризационных кривых проводилось при комнатной температуре и перемешивании.

Установлено, что при концентрациях меди и цинка 0,025 М и лиганда 0,2 М в диапазоне катодных плотностей тока 0,5 – 2,0 А/дм² в сильнощелочной среде (рН 14) удается получить покрытия, содержащие 20 – 40% цинка (рис.2, кр.1). Установлено, что снижение рН электролита приводит к торможению включения цинка в покрытие – из растворов с рН 7 и 10 осаждаются сплавы, содержащие не более 6% цинка (рис.2, кр.2, 3).

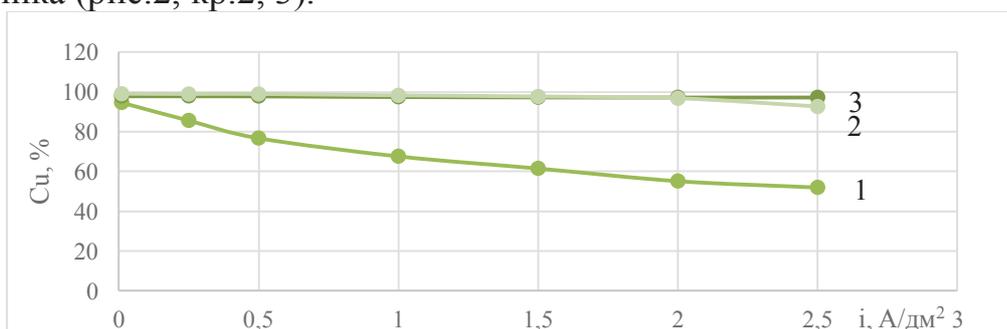


Рис.2. Зависимость состава сплава от катодной плотности тока
0,025 М Cu²⁺; 0,025 М Zn²⁺; 0,2 М ОЭДФ;
барботаж; 20⁰С;
1 – рН 14; 2 – рН 10; 3 – рН 7

Следует отметить, что при сравнительно малых концентрациях металлов в электролите (0,025 М) наблюдается подгар покрытия при катодной плотности тока выше 1,5 А/дм², что обусловлено диффузионными ограничениями по ионам металлов. Повышение концентрации металлов вдвое при сохранении концентрации лиганда приводит к формированию обогащенных медью покрытий (от 66 % до 73 % Cu в диапазоне плотностей тока от 1 до 2 А/дм²), кроме того, в данном растворе наблюдается контактное выделение меди на стальной поверхности. С целью предотвращения подобных явлений были удвоены концентрации всех компонентов электролита (0,05 М Zn, 0,05 М Cu, 0,4 М лиганда). Увеличение концентраций компонентов не оказывает существенного влияния на состав покрытий (рис.3), однако, позволяет получать покрытия хорошего качества при более высоких плотностях тока (до 2 А/дм²).

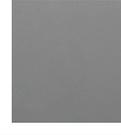
№	Распределение плотностей тока на катоде ячейки (i, А/дм ²)						
	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5
1							
2							

Рис.3. Внешний вид покрытий, полученных в угловой ячейке Хулла

1 – 0,025 М Cu²⁺; 0,025 М Zn²⁺; 0,02 М ОЭДФ;

2 – 0,05 М Cu²⁺; 0,05 М Zn²⁺; 0,04 М ОЭДФ

На рисунке 4 приведены катодные поляризационные кривые осаждения меди, цинка, сплава медь-цинк и восстановления водорода из исследуемого электролита. Видно, что процесс формирования сплава (рис.4, кр.3) деполаризован по сравнению с разрядом индивидуальных компонентов (рис.4, кр.1, 2), что может свидетельствовать об образовании сплава типа твердый раствор. Видно, что на кривых меди (кр.1) и сплава (кр.3) наблюдается пик плотности тока. По предварительным оценкам [4] можно предположить, что данный пик может иметь адсорбционную природу. В этом случае формирование адсорбционных пленок может являться одним из основных факторов, обеспечивающих возможность получения сплава заданного состава, т.к. комплексообразование в изученных растворах не обеспечивает достаточного сближения бестоковых потенциалов меди и цинка (рис. 4, кр. 1, 2).

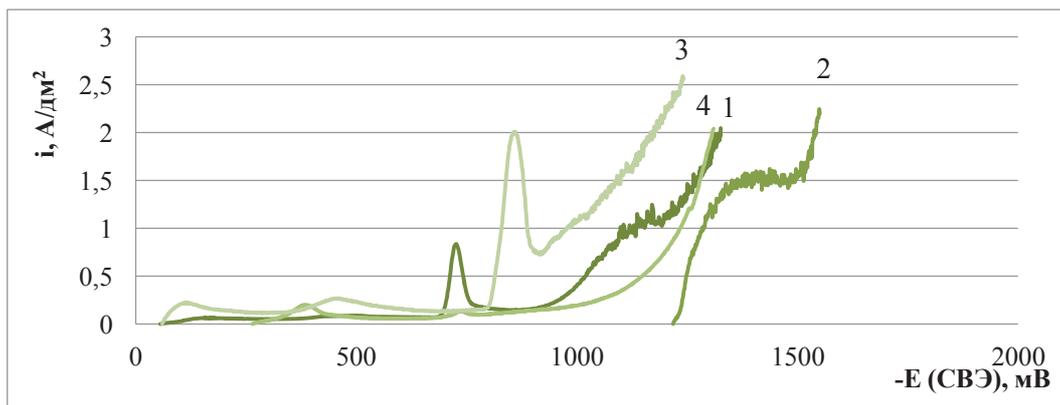


Рис. 4. Катодные поляризационные кривые осаждения латуни, меди, цинка и восстановления водорода

pH 14; T = 20 °C; барботаж; 1 мВ/с

1 – 0,05 М Cu²⁺; 0,4 М ОЭДФ; 2 – 0,05 М Zn²⁺; 0,4 М ОЭДФ; 3 – 0,05 М Cu²⁺; 0,05 М Zn²⁺; 0,4 М ОЭДФ; 4 – 0,4 М ОЭДФ

Выводы

1. Предложен состав электролита (0,4 М ОЭДФ; 0,05 М Zn²⁺; 0,05 М Cu²⁺), позволяющий получать покрытия сплавом медь-цинк, содержащие 20–40% цинка в диапазоне плотностей тока 0,5–2 А/дм².
2. Показано, что получение покрытий требуемого состава из электролита на основе фосфорорганического лиганда возможно только в сильнощелочной среде.
3. Приведены данные, указывающие на то, что соосаждение цинка и меди в исследованном электролите возможно за счет формирования на поверхности катода адсорбционной пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Ваграмян. Закономерности совместного восстановления ионов металлов. - Электролитическое осаждение сплавов./под ред. Аверкина – 1961.
2. Rasim Ozdemir, Ismail Hakki Karahan, and Orhan Karabulut A Study on the Electrodeposited Cu-Zn Alloy Thin Films, The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2016, vol. 47A, November
3. Патент RU 2652328 C1. Электролит для электролитического осаждения меди. Приоритет 06.07.2017. Опубликовано 25.04.2018
4. A.N. Serov, N.S. Grigoryan, V.S. Makhina, T.A. Vagramyan, I.A.A. Abrashov, V.E. Kasatkin and I.A. Arkhipushkin A study of sorption phenomena on steel surface in solutions of aminotris (methylenephosphonic acid), Int. J. Corros. Scale Inhib., 2021, 10, no. 3, 932–942.