

А.А. Черник, доц., канд. хим. наук; И.М. Жарский, проф.;
Е.В. Михедова, мл. научн. сотр.; В.В. Яскельчик, магистр.;
И.И. Курило, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ α -ЛАТУНИ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Наиболее эффективным методом увеличения адгезионной прочности резины с металлической подложкой является крепление серных вулканизаторов через слой латунного покрытия, нанесенного на поверхность армирующего элемента. Эффект увеличения адгезионной прочности достигается при использовании твердых растворов α -латуней, содержащих 63-70 мас.% меди [1,2].

С целью интенсификации процесса осаждения покрытий и улучшения их физико-химических характеристик все большее применение находит нестационарный электролиз [3].

Целью исследования являлось изучение влияния импульсного тока на технологические параметры, а также качество, структуру и состав сплава медь-цинк, полученного из щелочного сорбатного электролита.

Исследования проводились в электролите на основе сорбитола [4] с экспериментально подобранным оптимальным соотношением концентраций ионов меди, цинка, лигандов и аммиака. Диапазон рабочих плотностей тока определяли в угловой ячейке Хулла. Массовое содержание меди в латуни определяли методом косвенного йодометрического титрования согласно ГОСТ 1652.1-77. Определение фазового состава полученных сплавов проводили с помощью рентгенофазового анализа на приборе D8 Advance фирмы Bruker. Микрофотографии образцов выполнены на оптическом микроскопе Lieca DFC Camera с увеличением 1000 \times . Адгезию покрытий к стальной основе определяли в соответствии с ГОСТ 9.302-88.

Определение рабочих плотностей тока проводили в угловой ячейке Хулла. Установлено, что при плотности тока менее 1 А/дм² сплав практически не осаждался. Осаждение желтой латуни наблюдалось при плотностях тока от 1 А/дм² до 5,1 А/дм². В диапазоне плотностей тока 3,5-5,1 А/дм² полученные покрытия были шероховатыми, вследствие осаждения меди на предельном токе и увеличения доли электричества, затрачиваемого на процесс выделения водорода, так как при данном значении плотности тока происходит резкое уменьшение выхода по току сплава (рис. 2,3а). Таким образом, диапазон плотностей тока, в котором можно получить хорошие по качеству покрытия при электролизе в стационарных условиях составил: 1,0-3,5 А/дм².

Рабочий диапазон плотностей тока получения качественных латунных покрытий определяли с помощью угловой ячейки Хулла. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны эффективных плотностей тока ($i_{эф}$), в которых можно получить хорошие по качеству покрытия

$\tau_{имп}, мс$	$\tau_{пауз}, мс$	$i_{эф}, А/дм^2$	Цвет покрытия
1000	50	3,3—5,2	розовый
500	25	3,3—4,5	розовый
200	10	3,3—3,6	розовый
		3,7—4,8	желтый
100	5	2,9—5,2	желтый
50	2,5	3,3—3,9	розовый
		4,0—6,0	желтый
20	1	3,9—5,5	розовый

Как видно из таблицы использование импульсного тока позволяет осаждать сплав при более высоких скоростях, нежели в стационарных условиях электролиза. Осаждение гладкой желтой латуни в диапазоне плотностей тока 2,9-5,2 А/дм² происходит при длительности импульса 100 мс и длительности паузы 5 мс. Верхний предел эффективной плотности тока увеличился в 1,5 раза в сравнение со стационарным электролизом.

При увеличении плотности тока выход по току сплава уменьшается. Такая зависимость характерна для комплексных электролитов с достаточно высоким значением рассеивающей способности. Наибольшее массовое содержание меди в сплаве при осаждении в стационарных условиях соответствует плотности тока 5,1 А/дм² и составляет около 68,5 мас.%. Однако выход по току латуни при данной плотности тока снижается до 54 мас.% и полученные латунные покрытия имеют шероховатую поверхность. Зависимость массовой доли меди в сплаве от эффективной плотности тока в условиях импульсного электролиза имеет экстремальный характер с максимумом при 3,9 А/дм². При осаждении в импульсном режиме содержание меди превышает 63 мас.% при значениях эффективной плотности тока 3,9 и 4,5 А/дм². Выход по току сплава при данных плотностях тока в импульсном режиме превышает выход по току при осаждении в стационарных условиях на 1,2—4,2 %.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что во всем диапазоне рабочих плотностей тока в стационарных условиях осаждаются покрытия, содержащие две фазы: твердый раствор $Cu_{0,64}Zn_{0,36}$ и интерметаллид Cu_5Zn_8 . Наложение импульсного тока с длительно-

стью импульса 100 мс и длительностью паузы 5 мс позволило интенсифицировать процесс и осадить покрытия при более высоких катодных плотностях тока. Полученные осадки в таких условиях состояли из одной фазы α -латуни $Cu_{0,64}Zn_{0,36}$. Отсутствие интерметаллида в покрытиях, полученных в условиях импульсного электролиза, может быть связано с влиянием релаксации тока на снижение концентрационной поляризации, снятие диффузионных ограничений, а также активированием поверхности и перераспределением разряжающихся комплексов и лигандов. Последнее предположение подтверждается существенным улучшением распределения сплава на поверхности электрода в импульсном режиме (рис. 1).

На рисунке 1 представлены микрофотографии сплава медь-цинк, полученного при различных значениях плотности тока.

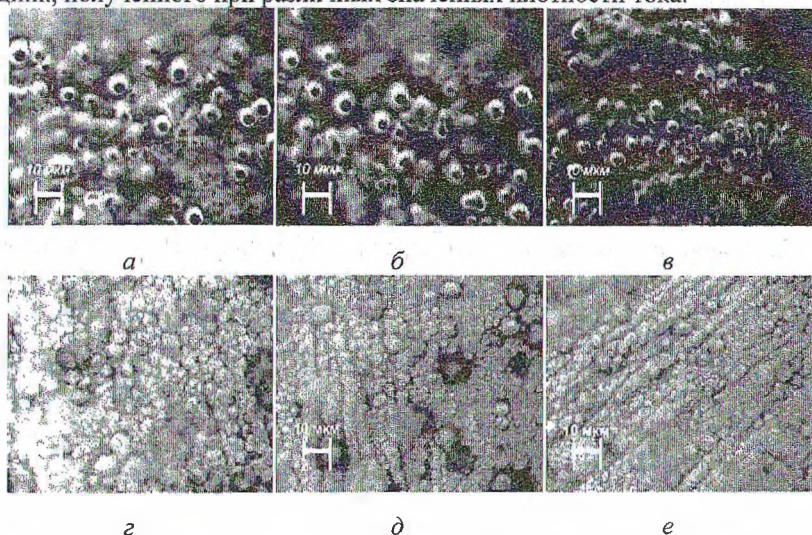


Рисунок 1 – Микрофотографии сплава медь-цинк при увеличении 1000 \times , полученного в стационарных условиях (а,б,в) и в условиях импульсного электролиза (г,д,е) при значениях эффективной плотности тока, А/дм²:

а– 1,9; б– 2,6; в– 3,5; г– 3,3; д– 3,9; е– 4,5

При плотности тока 3,5 А/дм² в стационарных условиях преимущественные размеры зерен сплава составляют 2,5–4,0 мкм. При плотностях тока 2,6 и 1,9 А/дм² зерна твердого раствора в основном имеют размеры 4,0–6,0 мкм. При осаждении латуни в условиях импульсного электролиза полученный осадок компактный, имеет более мелкокристаллическую и плотную структуру в сравнение с покры-

тиями, полученными в стационарных условиях электролиза. При эффективной плотности тока $3,3 \text{ А/дм}^2$ преимущественные размеры зерен твердого раствора составляли $2,0\text{-}2,5 \text{ мкм}$, при осаждении при плотности тока $3,9 \text{ А/дм}^2$ преимущественные размеры зерен составляют $1,0\text{-}2,5 \text{ мкм}$ с редкими вкраплениями зерен размером $3,5\text{-}5,0 \text{ мкм}$. Увеличение эффективной плотности тока до $4,5 \text{ А/дм}^2$ позволяет получить сплав с размерами зерен $1,0\text{-}1,5 \text{ мкм}$ с редкими вкраплениями зерен размером $3,0\text{-}3,5 \text{ мкм}$. Уменьшение размера зерен твердого раствора при увеличении плотности тока можно объяснить тем, что при больших скоростях осаждения приложенное электричество затрачивается на образование новых кристаллитов, а не на рост уже образованных. Покрытия, осажденные в условиях импульсного электролиза, имеют более компактную структуру, что, по-видимому, связано с дегазацией поверхности электрода при наложении импульсного тока.

Прочность сцепления покрытий к стальной основе определяли методом нагрева. Образцы нагревали до температуры $200 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при данной температуре в течение часа с последующим охлаждением на воздухе. На образцах не было обнаружено вздутий и отслаивания.

Таким образом, при электроосаждении сплава медь-цинк из бесцианистого сорбатного электролита при плотностях тока $1,0\text{—}3,5 \text{ А/дм}^2$ можно получить желтую латунь с содержанием меди около $64 \text{ мас.}\%$. Применение импульсного тока позволяет в $1,3\text{—}1,6$ раза интенсифицировать процесс осаждения и увеличить выход по току сплава на $1,2\text{—}4,2 \%$. Полученные в условиях импульсного электролиза покрытия имеют более компактную мелкокристаллическую структуру и хорошую адгезию к стальной основе. Наложение импульсного тока позволило осадить однородные по фазе покрытия и исключить образование интерметаллического соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Седярова С.Н. // Известия Гомельского государственного университета. 2006. № 5. С. 93–99
2. Vagramyan T., Leach J.C.L., Moon J.R. // Electrochim. acta. – 1979. – V. 24. – №. 2. – P. 231–236.
3. Ivani. A.Carlos, Moacyr Rodrigo H. de Almeida // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2004. – V. 401. – №. 1. – P. 153–159.
4. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов // Киев : Навук. думка 1996. – 204 с.