

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **21731**

(13) **С1**

(46) **2018.04.30**

(51) МПК

C 25D 3/58

(2006.01)

(54) **ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ α -ЛАТУНИ
НА УГЛЕРОДИСТУЮ СТАЛЬ**

(21) Номер заявки: а 20150524

(22) 2015.10.29

(43) 2017.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Яскельчик Валентин Ва-
лентинович; Михедова Елена Вик-
торовна; Жарский Иван Михай-
лович; Черник Александр Алек-
сандрович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение
образования "Белорусский государ-
ственный технологический универ-
ситет" (ВУ)

(56) CARLOS I. A. et al. Journal of Electro-
analytical Chemistry. - 2004. - Vol. 562. -
No. 2. - p. 153-159.

ВЯЧЕСЛОВОВ П.М. Электролитиче-
ское осаждение сплавов. - Вып. 5. -
Ленинград: Машиностроение, 1986. -
С. 18-21.

SU 981458, 1982.

RU 2369668 C1, 2009.

SU 1339167 A1, 1987.

RU 2125127 C1, 1999.

KZ 1609 C, 1994.

US 4521282, 1985

SU 1516512 A1, 1989.

SU 775186, 1980.

GB 19411, 1907.

(57)

Электролит для электроосаждения α -латуни на углеродистую сталь, включающий сульфат меди, сульфат цинка, сорбитол и гидроксид натрия, **отличающийся** тем, что дополнительно содержит аммиак при следующем соотношении компонентов, моль/л:

сульфат меди	0,18-0,24
сульфат цинка	0,04-0,06
сорбитол	0,22-0,30
гидроксид натрия	2,7-3,3
аммиак	0,10-0,15.

Изобретение относится к области гальванотехники, в частности к электроосаждению сплавов, и может быть использовано в автомобиле-, машиностроении и др. отраслях промышленности, где необходимо при изготовлении обрешиненных деталей (например, обрешиненный металлокорд) обеспечить прочное сцепление резины со сталью.

Известен состав пирофосфатного электролита [1], преимуществами которого являются безвредность применяемых соединений, хорошая рассеивающая способность и малая агрессивность. Однако недостатками пирофосфатных электролитов являются отсутствие эффекта выравнивания, невысокие скорости осаждения покрытий, недостаточная адгезия латуни к основе, что приводит к потребности в тщательной подготовки поверхности стальных изделий, также покрытия желтой латуни из пирофосфатного электролита осаждаются в узком интервале плотностей тока.

ВУ 21731 С1 2018.04.30

В работе [2] были получены желтые осадки латуни с содержанием меди 50-80 мас. % во всем диапазоне плотностей тока. Данные показатели достигались введением в пирофосфатный электролит янтарной кислоты и натрия титанила виннокислого. Однако в состав полученной латуни входит кислород, который ухудшает качество покрытий.

Для обеспечения требований по адгезии латунных покрытий в электролит вводят морфолиновые смолы, акролеиновые смолы и карбамат морфалина [3]. Этот электролит обеспечивает осаждение качественных латунных покрытий с прочностью сцепления с резиной в пределах 114-121 кгс/см². К недостаткам данного электролита можно отнести сложность состава, так как в качестве буферов он дополнительно содержит углекислый натрий, борную и щавелевую кислоты.

Введение в пирофосфатный электролит органических добавок позволяет получить зеркальные, однородные по составу (74 мас. % меди) латунные покрытия в широком диапазоне плотностей тока (0,25-2,5 А/дм²) [4]. Однако большинство из них весьма токсичны, в результате чего возникают сложности с утилизацией электролитов.

Так, авторами [5] исследовано соосаждение меди и цинка из цитратного электролита с блескообразующими и выравнивающими добавками. Однако полученные из электролита такого состава покрытия преимущественно содержат цинк, вследствие чего не могут обеспечить достаточной адгезии к резине.

Менее распространенными электролитами для осаждения сплавов на основе меди являются трилонатно-тарtratные и тарtratные. Их неактуальность объясняется малой стойкостью тарtratных комплексов [6-7].

Разработаны составы электролитов латунирования с другими органическими соединениями, например в работе [8] роль комплексона выполняет гептонат натрия. Однако данные комплексы не были достаточно изучены, и электролиты на их основе не получили распространения.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является электролит состава [9], моль/дм³:

сульфат меди	0,14
сульфат цинка	0,06
сорбитол	0,2
гидроксид натрия	3.

Недостатком электролита приведенного состава являются нестабильность в работе и то, что полученные латунные покрытия содержат не более 61 мас. % меди.

Задачей предложенного изобретения является расширение ассортимента отечественных бесцианистых электролитов латунирования, позволяющих получать качественные гальванические покрытия α -латуни, имеющие хорошую адгезию к стали и резине.

Задача решается тем, что электролит для электроосаждения α -латуни на углеродистую сталь, включающий сульфат меди, сульфат цинка, сорбитол и гидроксид натрия, отличается тем, что в электролит дополнительно вводят добавку аммиака при следующем содержании компонентов, моль/л:

сульфат меди	0,18-0,24
сульфат цинка	0,04-0,06
сорбитол	0,22-0,30
гидроксид натрия	2,7-3,3
аммиак	0,10-0,15.

Электролит нанесения латуни на поверхность стальных деталей включает подготовку деталей и электроосаждение в условиях импульсного электролиза, при этом электроосаждение проводят при температуре 18-25 °С из электролита приведенного выше состава.

Подготовка поверхности включает обезжиривание, травление в растворе соляной кислоты с объемным соотношением кислоты и воды 1:1 и межоперационные промывки.

BY 21731 C1 2018.04.30

Контроль предельной плотности тока электроосаждения меди проводили в ячейке Хулла объемом 250 мл. Выход по току сплава определяли гравиметрически. Содержание меди в сплаве определяли методом обратного йодометрического титрования. Контроль прочности сцепления латунных покрытий со сталью проводили методом нагрева по ГОСТ 9.302-88.

Приготовление электролита осуществляли следующим образом.

В отдельных емкостях в небольшом количестве дистиллированной воды растворяют все необходимые для приготовления электролита реактивы согласно составу. В емкости с растворами сульфата меди и сульфата цинка при перемешивании добавляют раствор сорбитола, а затем раствор гидроксида натрия, после растворения образовавшегося осадка добавляют необходимое количество раствора аммиака, затем водой доводят объем электролита до 1 л.

Стальные пластины (катод ячейки Хулла) обезжировали, промывали проточной, затем дистиллированной водой, протравливали в растворе соляной кислоты ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$) и снова промывали дистиллированной водой.

Электроосаждение в ячейке Хулла проводили при температуре 20 °С и эффективной силе тока 1,0 А в течение 10 мин.

Диапазон плотностей тока, в котором можно получить хорошие по качеству покрытия при электролизе в стационарных условиях, составил 1,0-3,5 А/дм².

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

$\tau_{\text{имп}}$, мс	$\tau_{\text{пауз}}$, мс	$i_{\text{эф}}$, 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

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, что является наилучшим результатом.

При осаждении в импульсном режиме содержание меди в сплаве при значениях эффективной плотности тока 3,9 и 4,5 А/дм² составило 66-67 и 64-65 мас. % соответственно.

Осадки, полученные при наложении импульсного тока с длительностью импульса 100 мс и длительностью паузы 5 мс, однородны по фазовому составу и состоят из фазы α -латуни.

Преимуществами заявляемого способа являются низкая экологическая опасность электролита, благодаря отсутствию в растворе цианидов и этилендиамина, простота приготовления, высокие скорости осаждения латуни. Полученные осадки желтой латуни компактны по структуре, равномерны по фазовому составу и имеют хорошую адгезию к стальной основе.

Данное изобретение может быть использовано на ПРУП "Молодечненский завод порошковой металлургии" г. Молодечно, ОАО "Белорусский металлургический завод" г. Жлобин, Холдинг "БЕЛАЗ-ХОЛДИНГ", г. Жодино, ОАО "Минский экспериментально-фурнитурный завод" г. Минск, ОАС "Минский завод "Термопласт" г. Минск.

BY 21731 C1 2018.04.30

Источники информации:

1. Vagramyan T., Leach J.C.L., Moon J.R. On the problems of electrodeposition brass from non-cyanide electrolytes // *Electrochim. acta.* - 1979. - V. 24. - No. 2. - P. 231-236.
2. А.с. СССР 865995, МПК С 25D 3/58, 1981.
3. А.с. СССР 1516512, МПК С 25D 3/58, 1989.
4. Патент Украины 49107, МПК⁶ С 25D 3/58, 2002.
5. Денисенко Е.А., Корниенкова Т.А., Ивашенко Н.А. Электроосаждение сплавов на основе меди из электролитов-коллоидов // *Интеллект молодых к новому веку: Материалы 50 Научно-технической конференции студентов и аспирантов ЮРГТУ (НПИ).* - 2001. - Новочеркасск: Набла, 2001. - С. 106-107.
6. Dominguez-Rios C. etc. Effect of tartrate salt concentration on the morphological characteristics and composition of Cu-Zn electroless plating on zamak 5 zinc alloy // *Surface and coatings technology.* - 2008. - V. 202. - P. 4848-4854.
7. Carlos I.A. etc. Effect of tartrate on the morphological characteristics of the copper-tin electrodeposits from a non-cyanide acid bath // *J. Appl. Electrochem.* - 2000. - V. 30. - No. 8. - P. 987-994.
8. Патент США 4417956, МПК С 25D 3/58, 1983.
9. Carlos I.A., de Almeida M.R.H. Study of the influence of the polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of copper-zinc films from a non-cyanide bath // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* - 2004. - V. 401. - No. 1. - P. 153-159 (прототип).