

УДК 544.6.018

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-6-289-93-98

*В. Т. Фомичев, А. В. Савченко, Г. П. Губаревич, Е. Е. Евдокимов***ЛАТУНИРОВАНИЕ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ
ИЗ ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ****Волгоградский государственный технический университет**e-mail: valerifomiche@yandex.ru, savtchenko2@mail.ru,
ggubarevich@mail.ru, smat_b101@rambler.ru

Проведены исследования влияния составов основных компонентов медного, цинкового и латунного этилендиаминовых электролитов на электрохимические характеристики процесса электролиза и свойства получаемых покрытий. Предложен оптимальный состав этилендиаминового электролита латунирования.

Ключевые слова: латунирование, этилендиаминовый электролит, выход по току, катодная поляризация

*V. T. Fomichev, A. V. Savchenko, G. P. Gubarevich, E. E. Evdokimov***INFLUENCE OF PULSED CURRENT ON THE STRUCTURE
OF COPPER-NICKEL ALLOY DEPOSIT****Volgograd State Technical University**

The compositions of the main components of copper, zinc and brass ethylenediamine electrolytes were studied for the electrochemical characteristics of the electrolysis process and the properties of the resulting coatings. The optimal composition of ethylenediamine electrolyte for brass plating has been proposed.

Keywords: brass plating, ethylenediamine electrolyte, current efficiency, cathodic polarization

Введение

Латунирование – старейший гальванический процесс, принципиально разработанный Б. С. Якоби в 1844 году, находит разнообразное промышленное применение.

Латунные покрытия часто применяются в качестве подслоя при гальваническом лужении, никелировании, хромировании, серебрении и золочении стальных изделий. Латунирование готовых изделий и полуфабрикатов в ряде случаев успешно применяется с целью замены латуни и как самостоятельное защитно-декоративное покрытие с последующим окрашиванием в различные тона раствором аммиака, сернистого натрия, щелочными растворами, содержащими окислители, а также химическим оксидированием в растворах щелочей [1; 2].

Целью настоящей работы является разработка нового технологического процесса бесцианистого латунирования стальной проволоки для металлокорда на основе этилендиаминовых электролитов.

Большое внимание в работе было уделено вопросу подготовки поверхности изделий перед нанесением покрытий, т. к. это является одним из важных факторов получения качественных гальванических покрытий.

Состояние вопроса

Электрохимическое латунирование – это один из вариантов получения покрытий. Наи-

большее распространение получили цианистые электролиты [3]. Они отличаются рассеивающей способностью и полностью исключают возможность контактного выделения металлов при покрытии стальных изделий. Но цианистые электролиты имеют свои недостатки, к которым относится большая токсичность. Осаждение из цианистых растворов обычно производится при небольшой плотности тока, что отрицательно влияет на скорость осаждения сплава и не позволяет интенсифицировать процесс.

Были предприняты многочисленные попытки избежать применения цианистых электролитов для латунирования ввиду их ядовитости.

Вследствие того, что для совместного выделения меди и цинка необходимо, чтобы потенциалы выделения были равны друг другу, а в сернокислых растворах этого не наблюдается, простые соли были заменены на комплексные соединения.

Исследования растворов, содержащих соли меди и цинка и органические соединения (этанолламин, глицерин, щавелевую кислоту, трилон Б) образующие с ними комплексы, показало возможность осаждения из них медноцинковых сплавов [4–6].

Поэтому перед нами стояла задача разработать доступные составы электролитов латунирования для промышленного электролиза на основе органических веществ, этилендиамина. Предварительные исследования показали, что

из таких электролитов представляется возможность получать мелкокристаллические осадки латуни, прочно сцепленные с основой при плотностях тока, значительно выше плотности тока для цианистых электролитов.

Методика исследований

Выбор состава электролита латунирования осуществлялся на основе изучения поляризационных кривых, выхода по току и изучения свойств латунных покрытий [7, 8, 9].

Парциальные поляризационные кривые для цинкового электролита снимались на электродах из платиновой жести (вплавленной в стекло) с поверхностью 2 см^2 , предварительно оцинкованных в стандартном электролите состава (г/л): $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O} - 215$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O} - 50$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 50$, желтый декстрин – 10.

Парциальные поляризационные кривые для меди снимались при тех же условиях из элек-

тролитов состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O} - 35$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O} - 140$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O} - 90$.

Компромиссные потенциалы снимались на латунно электроде с поверхностью 2 см^2 .

Все опыты проводились при строго постоянной температуре с точностью $\pm 0,5^\circ$ с использованием обычного термометра с ртутно-толуоловым терморегулятором.

Электродом сравнения при измерениях был насыщенный каломелевый полуэлемент.

Определение выхода по току (ВТ), т.е. той части количества прошедшего электричества, которая приходится на долю данной электрохимической реакции, было произведено весовым способом с использованием медного кулонометра из стандартного раствора состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O} - 250$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 150$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - 50$.

Количество прошедшего электричества рассчитывалось по привесу катода:

$$\text{ВТ} = (31,8 \times \text{привес латуни}) / (32,07 \times \text{привес кулонометра}),$$

где 31,8 – молярная масса эквивалента меди, 32,07 – молярная масса эквивалента латуни (70 % Cu и 30 % Zn).

Для замера pH был использован pH-метр ЛП-58 потенциометрического типа с применением каломелевого электрода с диапазоном замера pH от 1 до 14.

Катодами для электроосаждения латуни являлись образцы из стальной проволоки диаметром 1,2 мм и поверхностью 2 см^2 .

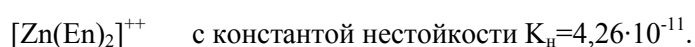
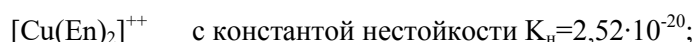
Прочность сцепления латунного покрытия с основой определялась по многократному из-

гибу изделий на 180° (до появления трещин в покрытии).

Состав латунного покрытия определялся весовым методом (медь определялась йодометрически).

Латунирование из этилендиаминовых электролитов

Выбор этилендиаминовых электролитов обуславливается образованием комплексных ионов меди и цинка с константами нестойкости резко отличающихся друг от друга:



Такое различие в величинах констант нестойкости позволяет сблизить потенциалы меди и цинка, что является основным условием получения мелкокристаллических осадков сплавов. Кроме того, при выборе состава электролита латунирования руководствовались стоимостью основных компонентов электролита, возможностью интенсификации процесса латунирования, т.е. возможностью применения в процессе высоких плотностей тока.

Как показали исследования, электроосаж-

дение сплава медь-цинк из растворов из простых солей осуществить невозможно вследствие очень большой разницы потенциалов их выделений (рис. 1).

Было установлено, что введение этилендиамина (En) в медный электролит способствует образованию устойчивого комплекса, смещению потенциала выделения меди в отрицательную сторону, приближая их значение к значениям потенциалов выделения цинка (рис. 2).

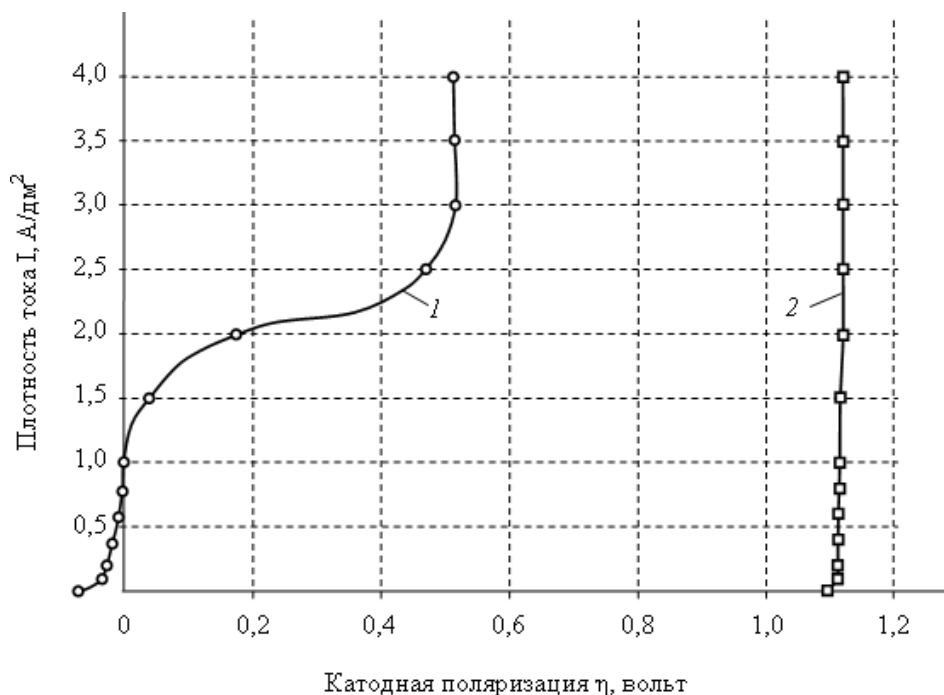


Рис. 1. Зависимость между катодной поляризацией и плотностью тока при электроосаждении:
1 – меди из электролита состава 0,1 моль/л $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$; 2 – цинка из электролита состава 0,2 моль/л $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$.
Температура 25 °С, электроды Pt/Cu, Pt/Zn с площадью поверхности 2 см². Электрод сравнения каломеловый (насыщенный)

Медь и цинк с этилендиамином в зависимости от содержания последнего в растворе образуют два типа комплексов [10]. Если в растворе

содержится эквимолекулярные количества меди, цинка и соответственно этилендиамина, то образуются комплексы типа:

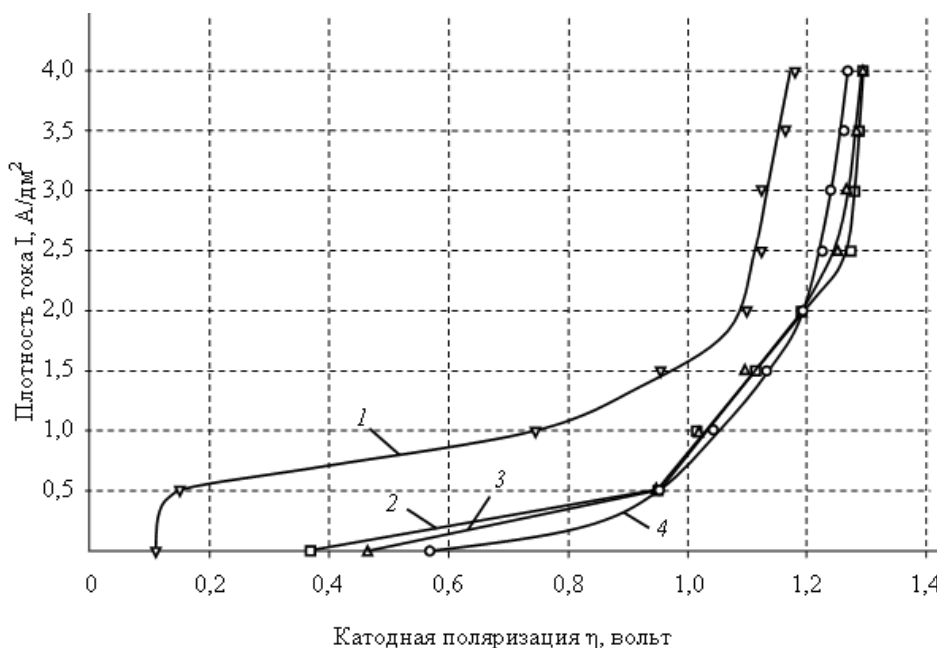
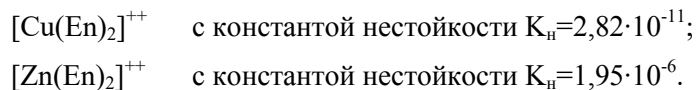


Рис. 2. Зависимость между катодной поляризацией и плотностью тока при электроосаждении меди из этилендиаминовых электролитов состава 0,2 М $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O} + \text{X M En} + 60 \text{ г/л } \text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O} + 60 \text{ г/л } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:
1 – 0,2 М En; 2 – 0,4 М En; 3 – 0,5 М En; 4 – 0,5 М En.
Температура 25 °С, поверхность Pt/Cu катода 2 см². Электрод сравнения каломеловый (насыщенный)

Поляризационные кривые, представленные на рис. 2, показывают, что увеличение этилендиамина с 0,2 моль/л (рис. 2, кривая 1) до 0,4 моль/л (рис. 2, кривая 2) приводит к значительному увеличению равновесного потенциала и катодной поляризации при электроосаждении меди из 0,2 моль/л раствора сернокислой меди. Дальнейшее увеличение концентрации этилендиамина в растворе до 0,6 моль/л практически не приводит к изменению катодной поляризации.

Таким образом, электроосаждение меди из этилендиаминовых электролитов должно осуществляться из раствора, содержащего этилендиамина в два раза больше, чем содержание сернокислой меди, т.е. при соотношении основных компонентов в растворе 2:1. В этих условиях в растворе образуются комплексы меди типа $[\text{Cu}(\text{En})_2]^{++}$.

Для увеличения устойчивости этилендиаминовых электролитов целесообразно вводить 60 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ и 60 г/л $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ [11].

Аналогичные исследования были выполнены и при электроосаждении цинка, которые представлены на рис. 3. Интересно при этом отметить, что в растворе, содержащем эквивалентные количества $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и этилендиамина, образуются нерастворимые комплексы и только лишь при соотношении $([\text{En}] / [\text{Zn}^{++}]) = 2$ образуются растворимые комплексы [12, 13]. Поэтому в данном случае исследования по изучению влияния содержания этилендиамина на равновесный потенциал цинка и катодную поляризацию при электроосаждении цинка были проведены, начиная с соотношения $([\text{En}] / [\text{Zn}^{++}]) = 2$. Дальнейшее увеличение содержания этилендиамина в растворе, как показывает рис. 3, приводит к увеличению равновесного потенциала цинка и катодной поляризации при электроосаждении цинка. Так как основная цель настоящего этапа исследований заключалась в подборе таких отношений $[\text{En}] / [\text{Zn}^{++}]$ в растворе, при которых получались бы устойчивые этилендиаминовые комплексы и в которых разница в потенциалах выделения меди и цинка была бы минимальной, поэтому целесообразно вести электролиз при соотношении $([\text{En}] / [\text{Zn}^{++}]) = 2$. В этих условиях образуются комплексы цинка типа $[\text{Zn}(\text{En})_2]^{++}$.

Для улучшения растворимости сернокислого цинка в этилендиаминах и увеличении устойчивости цинкового этилендиаминового электролита, в последний вводился сернокислый аммоний в количестве 80 г/л.

Смешивая равные объемы медного и цинкового этилендиаминовых электролитов, можно получить латунный этилендиаминовый электролит, а из последнего сплав, содержащий 70 % меди и 30 % цинка.

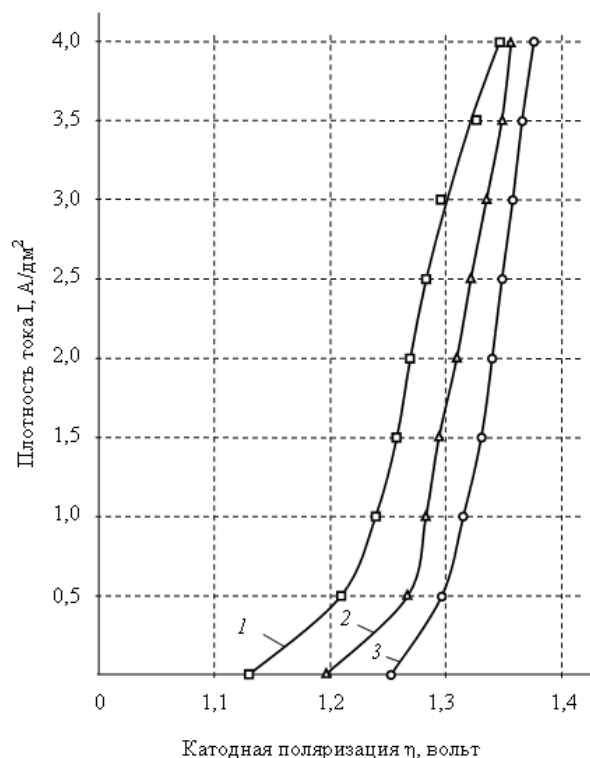


Рис. 3. Зависимость между катодной поляризацией и плотностью тока при электроосаждении цинка из этилендиаминовых электролитов состава 0,2 М $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O} + \text{X M En} + 80 \text{ г/л } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 1 – 0,4 М En; 2 – 0,5 М En; 3 – 0,6 М En. Температура 25 °С, поверхность Pt/Zn катода 2 см². Электрод сравнения каломелевый (насыщенный)

При изучении парциальных поляризационных кривых (электроосаждение только меди и соответственно только цинка) установлено, что повышение содержания этилендиамина в растворе 0,4 моль/л $([\text{En}] / [\text{Zn}^{++}]) > 2$ при электроосаждении меди практически не приводит к увеличению катодной поляризации, в то время как при электроосаждении цинка с увеличением концентрации этилендиамина в растворе происходит увеличение катодной поляризации. В этой связи представляет интерес изучить изменение компромиссного потенциала и, соответственно, катодной поляризации при электроосаждении сплава (латуни) из растворов, содержащих различное количество этилендиамина. Полученные опытные данные показывают, что при увеличении концентрации этилендиамина в растворе с 0,4 до 0,6 моль/л катодная поляризация при электроосаждении практически не изменяется.

Таким образом, выше указанные предварительные экспериментальные данные показывают, что из этилендиаминового латунного электролита: 0,2 моль/л $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,4 моль/л En + 60 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ + 60 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,2 моль/л $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,4 моль/л En + 80 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ представляется возможность осаждать сплав медь + цинк (латунь). Это подтверждается опытными данными, представленными на рис. 4. Из этого рисунка видно, что парциальные поляризационные кривые меди и цинка сравнительно близко располагаются друг от друга в отличие от парциальных кривых, полученных при электроосаждении меди и цинка из растворов их простых солей (рис. 1). Это значит, что в этилендиаминовых электролитах удастся значительно сблизить потенциалы вы-

деления меди и цинка и, таким образом, получить сплав. При этом поляризационная кривая для латуни (рис. 4) при невысоких плотностях тока (приблизительно до 2 А/дм²) располагается между парциальными кривыми меди и цинка, а при более высоких плотностях она располагается несколько правее парциальной кривой цинка. Такой характер изменения катодной поляризации при электроосаждении латуни подтверждает возможность получения сплава (латуни) и показывает, что при плотностях тока выше 2 А/дм² электроосаждение латуни происходит при более повышенной катодной поляризации, чем даже для цинка, а это в свою очередь должно приводить к образованию более мелкокристаллической структуры сплава.

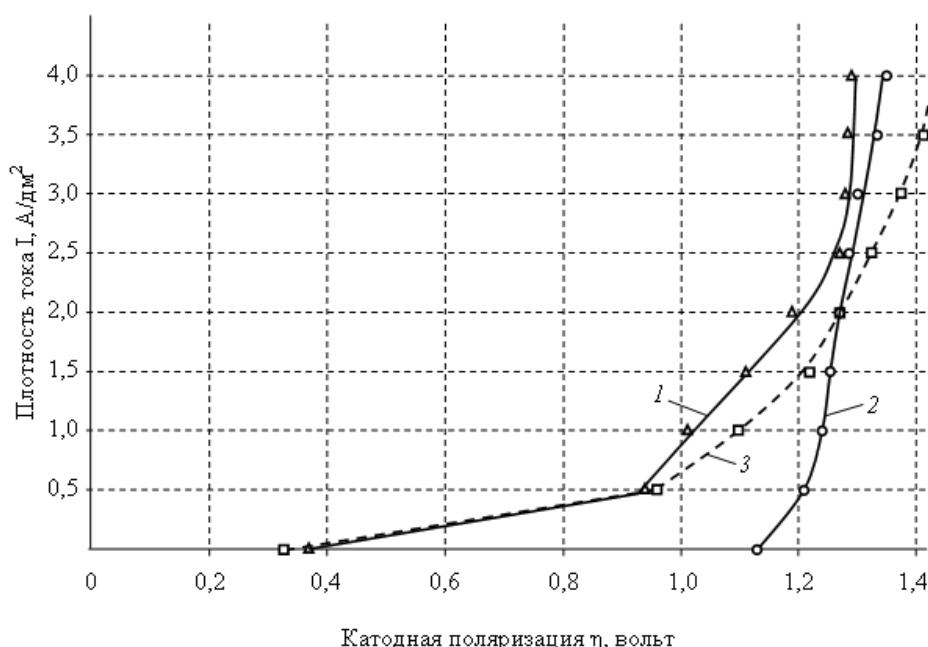


Рис. 4. Зависимость между катодной поляризацией и плотностью тока при электроосаждении меди, цинка и латуни из этилендиаминовых электролитов:
 1 – 0,2 моль/л $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,4 моль/л En + 60 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ + 60 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
 2 – 0,2 моль/л $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,4 моль/л En + 80 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3 – 0,2 моль/л $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,4 моль/л En + 60 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$ + 60 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 0,2 моль/л $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,4 моль/л En + 80 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
 Температура 25 °С, поверхность катода 2 см². Электрод сравнения каломеловый (насыщенный)

Латунный этилендиаминовый электролит может готовиться путем смешения равных объемов медного и цинкового этилендиаминовых электролитов. Так как при этом смешении концентрация компонентов электролита уменьшится в два раза, то при таком методе приготовления латунного электролита концентрации компонентов смешиваемых медного и цинкового этилендиаминовых электролитов должны быть увеличены в два раза. Проще готовить этилендиаминовый электролит

латунирования растворением всех компонентов раствора.

Такой электролит латунирования должен иметь состав: 0,2 моль/л $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ + 0,2 моль/л $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ + 0,8 моль/л En + 60–80 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 60 г/л $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$.

При этом растворение компонентов электролита должно производиться в следующей последовательности: сернокислый аммоний, этилендиамин, сернокислый цинк, сернокислая медь, сернокислый натрий. Введение в раствор

последующего компонента должно производиться только полного растворения предыдущего компонента.

Выводы

1. Изучено соотношение основных компонентов медного, цинкового и латунного этилендиаминовых электролитов на электрохимические характеристики процесса электролиза и свойства покрытий.

2. Изучено влияние нитрат-ионов на верхний предел допустимой плотности тока.

3. Разработан состав этилендиаминового электролита латунирования.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Орехова, В. В. Защитно-декоративные покрытия в изделиях народного потребления / В. В. Орехова. – Киев : Техника, 1989. – 152 с.
2. Защитные покрытия на металлах / под ред. Г. В. Самсонова. – АН УССР, Киев : Наук. думка, 1989. – 100 с.
3. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М. : Высшая школа, 1984. – 518 с.

4. Лайнер, В. Н. Защитные покрытия металлов / В. Н. Лайнер. – М. : Metallurgia, 1974. – 559 с.

5. Бельский, М. А. Электроосаждение металлических покрытий / М. А. Бельский, А. Ф. Иванов. – М. : Metallurgia, 1985. – 288 с.

6. Кудрявцев, Н. Т. Электрохимические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. – М. : Химия, 1979. – 352 с.

7. Вячеславов, П. М. Электролитическое осаждение сплавов / П. М. Вячеславов. – Л. : Машиностроение, 1986. – 112 с.

8. Вансовская, К. М. Гальванические покрытия / К. М. Вансовская. – Л. : Машиностроение, 1984. – 199 с.

9. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М. : Химия, 1967. – 856 с.

10. Электрохимические процессы с участием органических веществ. – М. : Наука, 1970. – 194 с.

11. Курило, И. И. Электрохимическое латунирование стали в ультразвуковом поле / И. И. Курило, А. А. Черник, И. М. Жарский, Е. И. Мохова // Гальванотехника и обработка поверхностей. – 2013. – Т. 21, № 4. – С. 33–38.

12. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений : монография / Н. Б. Березин [и др.] ; Федеральное агентство по образованию, гос. образовательное учреждение высш. проф. образования «Казанский гос. технологический ун-т». – Казань : КГТУ, 2006. – 274 с. – ISBN 5-7882-0372-4. – EDN QNBPKJ.

13. Кубасов, В. Л. Основы электрохимии / В. Л. Кубасов, С. А. Зарецкий. – М. : Химия, 1976. – 184 с.