

УДК 621.791.9.92

UDC 621.791.9.92

УСЛОВИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЛАТУНИ

TERMS OF ELECTRODEPOSITION OF BRASS

Полищук Светлана Дмитриевна
д.т.н., профессор

Polischuk Svetlana Dmitriyevna
Dr.Sci.Tech., professor

Горохова Марина Николаевна
к.т.н., доцент

Gorokhova Marina Nikolayevna
Cand.Tech.Sci., associate professor

Абрамов Юрий Николаевич
ст. преподаватель

Abramov Yuri Nikolayevich
senior lecturer

Бышов Дмитрий Николаевич
к.т.н., ст. преподаватель

Byshov Dmitry Nikolayevich
Cand.Tech.Sci., senior lecturer

Горохов Александр Анатольевич
студент

Gorokhov Alexander Anatolyevich
student

Абрамова Татьяна Юрьевна
студентка

Abramova Tatiana Yurievna
student

Рязанский государственный агротехнологический университет имени П.А. Костычева, Рязань, Россия

Ryazan State Agrotechnological University named after P.A. Kostychev, Ryazan, Russia

В статье установлено, что скорость коррозии латунных сплавов в кислой среде снижается с увеличением содержания цинка в покрытиях. Высокой защитной способностью обладают покрытия, содержащие 14÷20 ат.% Zn

The article found that the corrosion rate of diffusion of brass alloys in an acidic environment reduced with increasing of zinc content in the coatings. High protection can have 14 ÷ 20 at.% Zn

Ключевые слова: ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ, ЛАТУНЬ, ЦИНК, МЕДЬ, КОРРОЗИЯ, СПЛАВ

Keywords: PLATING, BRASS, ZINC, COPPER, CORROSION, ALLOY

В настоящее время для поддержания машинно-тракторного парка в работоспособном состоянии требуются значительные затраты, связанные с выполнением мероприятий по техническому обслуживанию, ремонту и защите от коррозионных потерь, что требует развития инженерно-технической базы агропромышленных предприятий.

Многие работы ученых-коррозионистов посвящены разработке эффективных методов и средств противодействия влиянию климатическим факторам и агрессивным средам, возникающим при эксплуатации металлических изделий. В то же время вопросам совершенствования средств механизации, направленных на организацию противокоррозионной защи-

ты активными методами: легированием и добавлением ингибиторов в агрессивные среды уделялось недостаточно внимания.

В последнее время ответственные детали машин, изготовленные из материалов на основе железа, заменяются латунными, поэтому остро стоит вопрос о разработке технологий осаждения латуни при ремонте и улучшении свойств различных деталей. Осаждение латуни в основном проводят из цианистых электролитов, которые являются крайне токсичными и опасными для окружающей среды. Необходим поиск новых условий осаждения сплавов из более безопасных электролитов.

Стандартные потенциалы электродов Cu/Cu^{2+} и Zn/Zn^{2+} настолько различны, что получение сплава Cu-Zn , из растворов, содержащих простые ионы этих металлов неосуществимо. Совместное выделение меди и цинка возможно, если связать в достаточно прочные смешаннолигандные комплексы только медь. Для этого выбрана система $\text{Me-P}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{PO}_4^-$ [1]. Медь в присутствии этих лигандов образует смешанные комплексы $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{PO}_4)\text{P}_2\text{O}_7]^{3-}$, которые более устойчивы, чем пирофосфатные, за счет этого равновесный потенциал меди смещается в отрицательную сторону.

Восстановление меди, равновесный потенциал которой положительнее водородного электрода, не сопровождается побочной реакцией выделения водорода, катодный выход по току меди близок к 100%. При электрохимическом осаждении цинка, равновесный потенциал которого отрицателен, на катоде протекают два основных процесса: $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$; $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ (щелочная среда); $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (кислая среда) [2].

Изменение рН приэлектродного слоя (pH_s) и характер ее зависимости от плотности тока связаны с отсутствием баланса между количествами веществ, определяющих кислотность, поступающих в приэлектродный слой. Определяющими здесь являются поступление ионов гидроксония, а также

химические реакции ионов с OH^- или H^+ и образование гидроксокомплексов.

В результате разряда ионов водорода концентрация их в прикатодном слое может снизиться до значений, отвечающих образованию гидратов и основных солей. Причем плотность тока начала возникновения коллоидов при 20°C равна $0,12 \text{ А/дм}^2$ [3].

На кинетику и механизм катодного восстановления ионов металлов и свойства осадков значительное влияние оказывает рН прикатодного слоя. Зная характер изменения рН прикатодного пространства, можно составить представление о механизме выделения металлов на катоде и получить осадки заданного качества.

Измерение pH_s проводили в процессе электроосаждения сплава медь-цинк из трилонатного раствора при соотношении $C_{\text{Zn}^{2+}}/C_{\text{Cu}^{2+}} = 4$, при плотностях поляризующего тока 1,0; 2,0 и 3,0 и 4,0 А/дм^2 и температуре 25°C (рис. 1, 2).

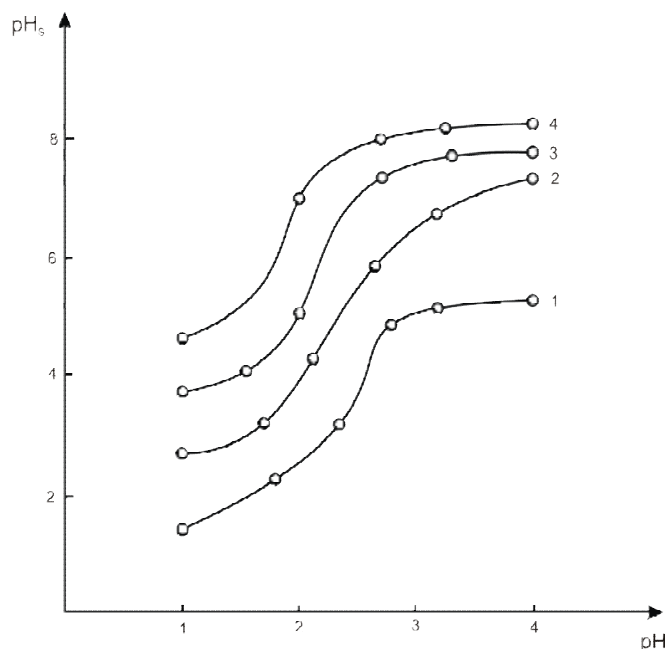


Рисунок 1. - Изменения рН прикатодного слоя (pH_s) при электроосаждении сплава Cu-Zn от рН в объеме раствора при различных плотностях тока $i_k \text{ А/дм}^2$ 1,0; 2,0; 3,0; 4,0

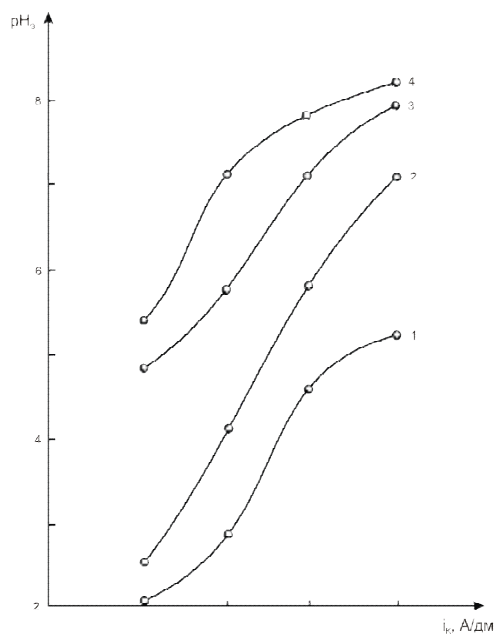


Рисунок 2. - Зависимость pH_s от плотности тока (i_k) при различных рН раствора: 1-1,66; 2-2,1; 3-2,6; 4-3,9; $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]=4:1$; $t=25^\circ\text{C}$

В высоко кислых растворах при плотностях тока $2,0 \text{ А/дм}^2$ и выше происходит изменение рН прикатодного слоя на 2-3 единицы. На основании полученных результатов, с использованием программы рассчитана аппроксимирующая функция, определяющая зависимость рН_s от кислотности раствора: $y = 1/Ax^2 - Bx + C$, где А, В и С - коэффициенты. Точность расчета до 0,001.

Выход по току сплава определяется соотношением между скоростью его осаждения и скоростью выделения водорода. Как показывают экспериментальные данные, при повышении плотности тока, т.е. с увеличением скорости выделения водорода, его концентрация в приэлектродном слое снижается, что приводит к подщелачиванию катода в результате чего достигается рН гидратообразования ($\text{pH}_{\text{Cu(OH)}}=5,5$ $\text{pH}_{\text{Zn(OH)}}=7,0$). Образующиеся гидроксиды металлов понижают физико-механические свойства осадков.

На рисунке 3 представлена зависимость выхода по току ВТ медно-цинкового сплава, осажденного при различных плотностях тока, от рН. Так, максимальные значения выходов по току сплавов Cu-Zn достигается при плотности тока $1,0 \text{ А/дм}^2$ и узкой области рН раствора 2,1-3,6. Повышение плотности тока более чем $2,0 \text{ А/дм}^2$ ухудшает внешний вид осадков и выход по току сплавов. В заштрихованной области рН (рис. 4) осаждаются некачественные покрытия, темные рыхлые, с питтингом.

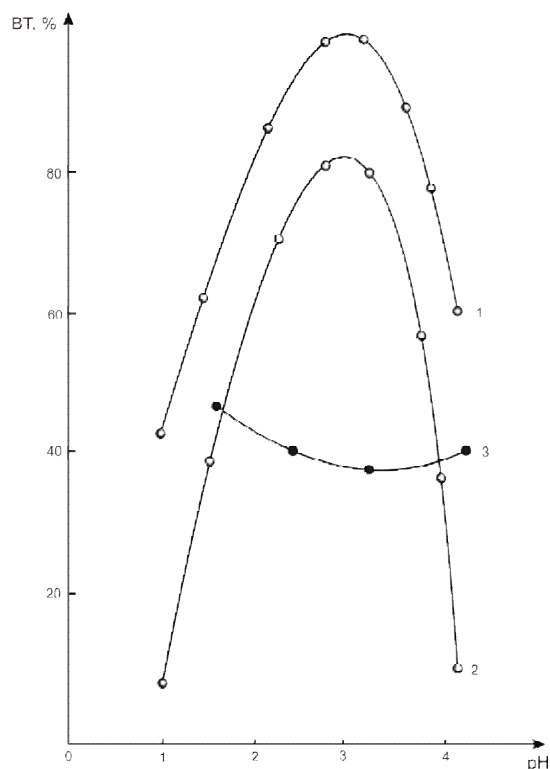


Рисунок 3. - Зависимость выхода по току сплавов Cu-Zn, осажденных при различных плотностях тока (i_k): 1-1,0 А/дм²; 3-3,0 А/дм² от pH раствора; $[Zn^{2+}]/[Cu^{2+}]=4:1$; $t=25^\circ C$

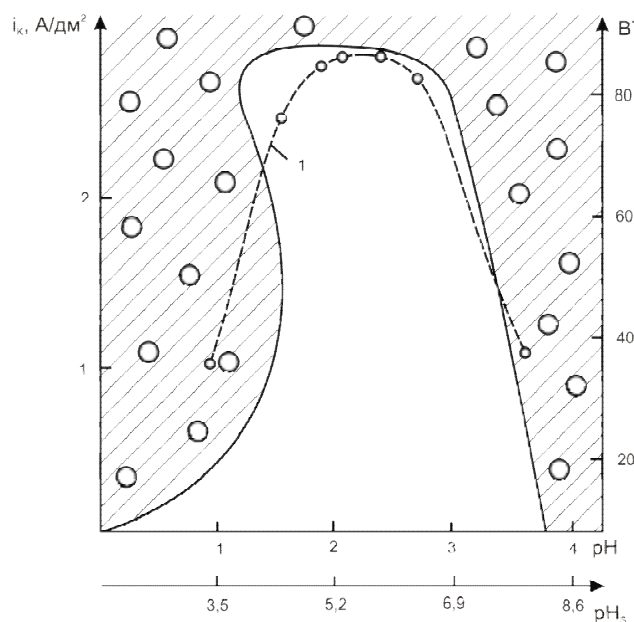


Рисунок 4. - Диаграмма зависимости VT (1) и внешнего вида покрытий сплавом Cu-Zn от плотности поляризующегося тока (i_k) и pH электролита

Выход по току сплавов, осажденных из растворов, содержащих комплексообразующие добавки зависит от состояния ионов, принимающих участие в электродном процессе. В сильно кислых ($pH < 1,5$) трилонатных растворах образуются протонированные формы комплексных частиц $[MeH_n Y]^{2-n}$. В случае положительно заряженных протонированных комплексов, они могут адсорбируются на катоде, препятствуя восстановлению гидратированных ионов металлов и выход по току в этих условиях не более 42%. При pH более 3,8 внешний вид сплавов, их выход по току снижается из-за адсорбции образующихся гидроксокомплексов $Cu(OH)_2$ и $Zn(OH)_2$. Задавая pH трилонатного раствора 2,6-3,2, необходимо учесть, что в прикатодном слое $pH_s = 5-7$, и на электроде происходит восстановление ионов $Cu(II)$ и $Zn(II)$ из трилонатных комплексов $[MeY]^{2-}$, где осадки плотные мелкокристаллические, светлые с выходом по току, близкому к 100%. Таким образом, чтобы получать сплавы с высоким выходом по току

необходимо создать такие условия, при которых ионный состав раствора в приэлектродном слое и в объеме раствора будет одинаковым.

Зависимости содержания цинка и выход по току сплава от плотности приложенного к электроду тока представлены на рисунке 5, 6.

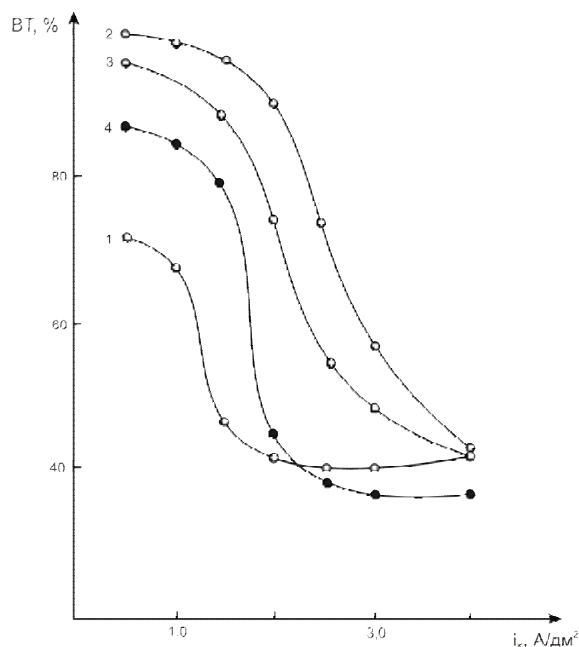
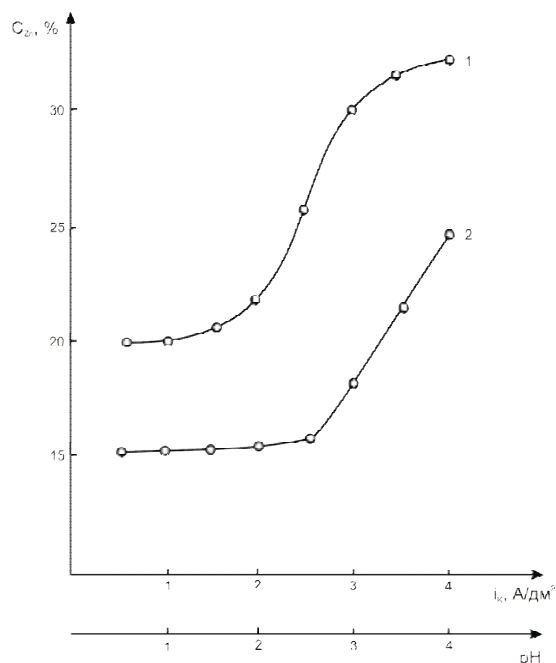


Рисунок 5. - Зависимость содержания Zn в сплаве Cu-Zn, осажденного из трилонатного раствора от плотности поляризующегося тока (1) и pH (2); $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]=4:1$; $t=25^\circ \text{C}$

Рисунок 6. - Зависимость выхода по току сплавов Cu-Zn, осажденных из трилонатных растворов с различными pH: 1-1,6; 2-2,1; 3-3,2; 4-3,7 от плотности тока (i_k); $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Cu}^{2+}]=4:1$; $t=25^\circ \text{C}$

При увеличении катодной плотности тока, содержание цинка в осадке увеличивается, что обусловлено повышением поляризации катода и облегчением выделения в сплав электроотрицательного компонента - цинка. При плотностях тока более $3,0 \text{ A/dm}^2$ осадки темные, шероховатые рыхлые, с низким ВТ. Наиболее качественные, гладкие, ровные осадки, с высоким выходом по току получены при плотности тока $0,5-1,5 \text{ A/dm}^2$, однако, в этих условиях осаждаются покрытия с низким содержанием цинка в сплаве Cu-Zn.

При плотностях тока $2,0-2,5 \text{ A/dm}^2$, соотношении металлов $\text{Cu(II)}/\text{Zn(II)} = 4$ и температуре 25°C оказывается справедливой зависимость Кочергина-Победимского [4]. Линейная зависимость подтверждает элек-

трохимический характер катодной поляризации при электроосаждении сплава в изученном интервале плотностей тока. Зависимость Кочергина-Победимского имеет прямолинейный вид лишь в том случае, когда поляризационные кривые компонентов описываются основным уравнением электрохимической кинетики - уравнением Тафеля. Следовательно, при этом зависимость состава сплава от потенциала катода в координатах $\lg([Me_1]/[Me_2])=f(\Delta E)$ прямолинейна.

Выход по току сплава медь-цинк, осажденного при плотностях тока более $3,5 \text{ А/дм}^2$, не превышает 42 %, концентрация легирующего цинка в сплаве составляет 33 - 35 ат.%. При возрастании C_{Zn} на катоде увеличивается скорость параллельной реакции выделения водорода, в результате подщелачивания прикатодного слоя на поверхности катода формируется плотная фазовая пленка, состоящая из гидроксидных соединений металлов, адсорбция которых снижает выход по току сплава. Увеличение поляризации катода снижает выход по току сплава, вследствие снижения торможений процесса выделения водорода. Однако, в узкой области кислотности раствора (рН 2,0 - 3,2) и при невысоких плотностях тока 1,0 - 2,0 возможно осаждение плотных, мелкокристаллических осадков с высокими значениями ВТ (75 - 100%) и прочностными характеристиками.

Таким образом, чтобы получать сплавы с высоким выходом по току необходимо создать такие условия, при которых полный состав раствора в приэлектродном слое и в объеме будет одинаков. Кроме того, для ускорения осаждения сплава необходима высокая плотность катодного тока, при этом свойства покрытий не должны уменьшаться.

Существует непосредственная связь между электродным потенциалом и скоростью происходящих на катоде процессов, влияющих на свойства формирующихся покрытий. Поэтому нами проведены исследования зависимости потенциала катода от режимов электролиза из сульфатных растворов $Cu(II)$, $Zn(II)$ с добавлением трилона Б.

Для проведения исследований была разработана и изготовлена электрохимическая ячейка (рис. 7), позволяющая проводить электрохимические исследования в стационарных условиях и с применением вращающейся перфорированной токонепроводящей перегородки, что позволяет увеличить катодную плотность тока до 300 А/дм^2 , а микротвердость покрытий от 300 МПа до 420 МПа.

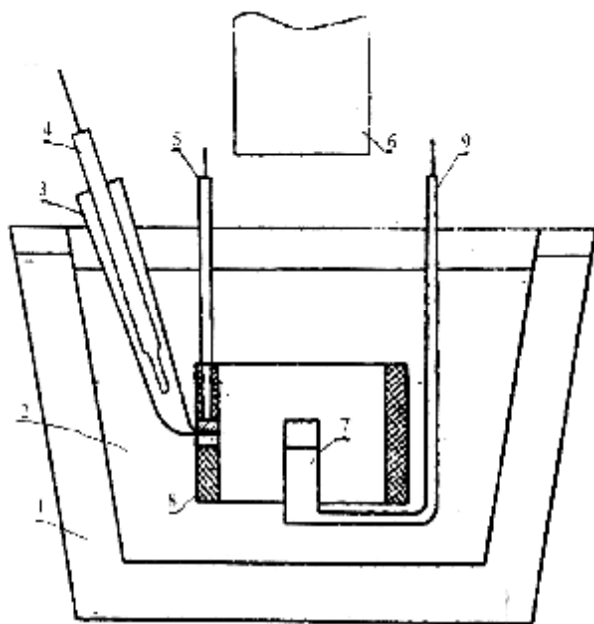


Рисунок 7. - Схема электрохимической ячейки: 1 - термостат; 2 - электролит; 3 - трубка с капилляром; 4 - электрод сравнения; изолированный токопровод; 6 - перфорированная перегородка; 7 - вспомогательный электрод; 8 - пластмассовое кольцо

уровне. Температура поддерживалась на уровне 30°C .

Было установлено, что вращающаяся перфорированная токонепроводящая перегородка, помещенная в межэлектродное пространство, оказывает существенное влияние на ход поляризационных кривых (рис. 8).

При наличии вращающейся со скоростью $0,5 \div 2,5 \text{ м/с}$ перегородки рост катодного потенциала с увеличением плотности поляризующего тока происходит медленнее, чем в стационарных условиях. Очевидно, это происходит за счет снижения концентрационного перенапряжения, связанного с интенсивным перемешиванием и обменом электролита в приэлектродном

Поляризацию осуществляли от потенциостата П-5848. Потенциал катода, как функцию от плотности тока и других условий электролиза, записывали с помощью самопишущего потенциометра КСП-4.

В ходе исследований нас интересовало влияние скорости вращения перегородки на ход поляризационной кривой при изменении катодной плотности тока от $1,0 \text{ А/дм}^2$ до 300 А/дм^2 . При этом другие параметры режимов электролиза поддерживались на одном

пространстве, улучшением доставки из объема электролита к катодной поверхности разряжающихся ионов [5].

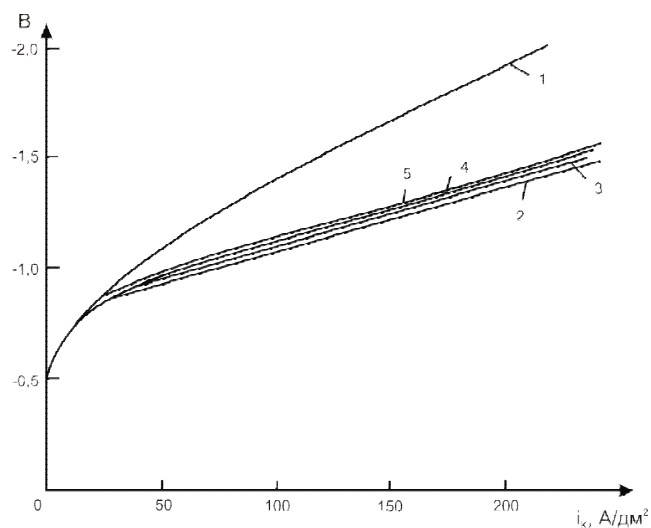


Рисунок 8. - Влияние катодной плотности тока на потенциал катода при использовании вращающейся перфорированной перегородки и без нее: 1 - без использования перфорированной перегородки; 2, 3, 4, 5 - с использованием перфорированной перегородки, вращающейся со скоростью соответственно 0,5 м/с, 1,25 м/с, 1,6 м/с, 2,5 м/с

Изменение скорости вращения перфорированной перегородки в пределах 0,5÷2,5 м/с практически не оказывает влияния на ход поляризационных кривых. Это указывает на то, что уже при скорости вращения перегородки 0,5 м/с обеспечивается достижение определенного минимума концентрационного перенапряжения и дальнейшее

увеличение скорости не снижает катодный потенциал. Надо сказать, что во всех случаях в указанных условиях не достигается предельного тока диффузии (отсутствует резкий рост потенциала) при увеличении плотности тока до 300 А/дм². Это является весомым подтверждением правильности теоретических предпосылок.

Проведенные наблюдения в производстве и во время лабораторных исследований показали, что при электролитическом латунировании из горячих и холодных сульфатных электролитов на постоянном токе получаются покрытия с меньшей шероховатостью и более высоким реальным (не учитывающим осыпающиеся дендриты) выходом меди по току по сравнению с асимметричным однофазным током амплитудного и фазоимпульсного регулирования. Кроме того, более рационально используется электроэнергия. Особенно существенна разница по отношению к асимметричному переменному току с фазоимпульсным регулированием, который в послед-

ние годы получил широкое применение благодаря удобному тиристорному управлению анодной и катодной составляющими тока и исключению из электрической цепи реостатов, на которых теряется значительное количество электроэнергии. Очевидно, это связано с большими амплитудными значениями токов при заданных средних токах и наличием бестоковых периодов. Причем, эти параметры меняются при разном сопротивлении электролизера, например, при изменении расстояния между электродами. Происходит некоторое изменение условий электролиза.

Для подтверждения наших теоретических рассуждений и выявления влияния указанных факторов на электролиз нами проведена серия опытов. Покрытия наносили из сульфатного электролита при катодной плотности тока 150 А/дм^2 и $\beta = 7$ в течение 1 часа. Скорость роста покрытия в зависимости от угла открытия тиристоров (φ) оценивали по приращению массы образца (ΔG). Форму тока и угол открытия тиристоров определяли по осциллографу.

Установлено, что микротвердость покрытий не зависит от угла открытия тиристоров и формы тока. Реальная скорость наращивания сплава (не учитывалась масса осыпающихся дендритов) существенно (до 50%) падает с увеличением угла открытия тиристоров. Причем это происходит не за счет уменьшения выхода меди по току, а за счет повышенного роста дендритов на острых краях образцов (определяли путем улавливания дендритов).

При нанесении латунного покрытия на постоянном токе плотностью $3,0 \text{ А/дм}^2$ в тех же условиях наблюдалось небольшое дендритообразование и было получено приращение массы образца $\Delta G = 1,1 \text{ г}$, что больше, чем на асимметричном переменном токе.

Повышенное дендритообразование при использовании асимметричного переменного тока, особенно с фазоимпульсным регулированием катодной и анодной составляющих, связано с местным повышением плотно-

сти тока, превышающим допустимый для данных условий электролиза предел.

Исходя из этого, для латунирования с использованием вращающейся перфорированной перегородки в основное время электролиза нами применяется постоянный ток. Что касается начального периода, то наши наблюдения на практике и проведенные предварительные исследования показали предпочтительность применения на начальной стадии электролиза асимметричного переменного тока. В этом случае повышается прочность сцепления покрытия с основой. Результаты более стабильны, чем в случае применения постоянного тока. Достигается высокая прочность сцепления покрытия с основой даже при значительной неравномерности распределения тока по катодной поверхности, чего нам не удалось достигнуть при использовании постоянного тока. Таким образом, в начале электролитического латунирования целесообразно процесс вести на асимметричном переменном токе с последующим переходом на постоянный ток.

Для обеспечения высокой производительности и качества покрытий требуется применение больших плотностей тока. Электролизер должен отвечать следующим требованиям: обеспечивать отвод интенсивно выделяющихся газов; выравнять температуру электролита в приэлектродной зоне и объеме ванны; за счет перемешивания электролита препятствовать росту дендритов на катоде; поддерживать постоянную концентрацию разряжающихся ионов в прикатодном пространстве; способствовать более равномерному распределению тока и металла по поверхности катода; быть достаточно универсальным, надежным в работе, простым в обслуживании и изготовлении.

Указанным выше требованиям (применительно к нанесению покрытий на внутренние поверхности цилиндрической формы) отвечает электролизер с вращающейся перфорированной перегородкой, помещенной между электродами.

При разработке технологического процесса латунирования внутренних поверхностей деталей с использованием вращающейся перфорирован-

ной перегородки необходимо знать параметры самой перегородки. Исходя из технологичности изготовления перегородки, ее жесткости и работоспособности, а также основываясь на проведенных нами поисковых исследованиях, рекомендуем в качестве перегородки использовать пластмассовые трубки (фторопластовые, винилпластовые, полиэтиленовые и др.). Толщина стенки трубок составляет 2÷5 мм. В рабочей части трубок сверлят отверстия диаметром до 10 мм. Изменение в этих пределах диаметра отверстий не оказывает существенного влияния на качество покрытий. Количество отверстий должно быть максимально возможным, но при этом следует учитывать прочность перегородки. Диаметр пластмассовой трубки определяют исходя из диаметра отверстия детали и расстояния между катодом и перегородкой. Для определения наиболее целесообразных расстояний между анодом и перегородкой, а также катодом и перегородкой нами проведены эксперименты, в которых использовали перегородку из фторопласта в виде трубы с наружным диаметром 50 мм и внутренним 45 мм. В перегородке были изготовлены отверстия диаметром 8 мм в количестве 15 штук по длине окружности и 6-7 отверстий на 100 мм высоты перегородки. Расстояние между катодом и перегородкой регулировали за счет изменения внутреннего диаметра образца, а между анодом и перегородкой - за счет изменения диаметра анода. Покрытия наносили при катодной плотности тока 150 А/дм². Температуру электролита поддерживали в пределах 25÷35°С.

Эксперименты показали, что расстояние между катодом и перегородкой должно быть в пределах 5÷10 мм, а между анодом и перегородкой 0,5÷5 мм. Увеличение расстояний выше указанных требует повышенного напряжения на электродах, что ведет к повышенному расходу электроэнергии и нагреву электролита. Кроме того, уменьшается площадь анода, возрастает анодная плотность тока, ведущая к быстрому растворению анода. Возможно и нарушение режима электролиза. Уменьшение расстояния

между катодом и перегородкой менее 5 мм вызывает снижение качества покрытий.

Важным параметром при лаутнировании внутренних поверхностей с использованием вращающейся перфорированной перегородки является скорость ее вращения. Поэтому нами проведена работа, направленная на выявление зависимости между скоростью вращения перегородки и производительностью процесса, а также свойствами покрытия.

Исследования проводили с описанной выше перегородкой при катодной плотности тока 150 А/дм^2 . Скорость вращения перегородки изменяли от 0,5 м/с до 5 м/с. При этом наблюдали внешний вид покрытия, определяли выход сплава по току и микротвердость покрытий, изучали структуру покрытия. Исследования показали, что с увеличением скорости вращения перегородки в указанных выше пределах внешний вид покрытий улучшается, они становятся более гладкими.

Таким образом, на основании вышеизложенного для дальнейших исследований в качестве перегородки целесообразно использовать пластмассовую трубу толщиной до 4 мм с отверстиями диаметром до 10 мм. Следует придерживаться расстояний между перегородкой и катодом $5 \div 12$ мм, между перегородкой и анодом $0,5 \div 5$ мм. Перегородку следует приводить во вращение со скоростью $2,5 \div 5,0$ м/с.

Скорость осаждения и микротвердость покрытий взаимосвязаны, причем микротвердость покрытий несколько возрастает с увеличением скорости вращения перегородки (рис. 9). Это связано, очевидно, с измельчением структуры покрытия за счет быстрого перераспределения тока по поверхности катода.

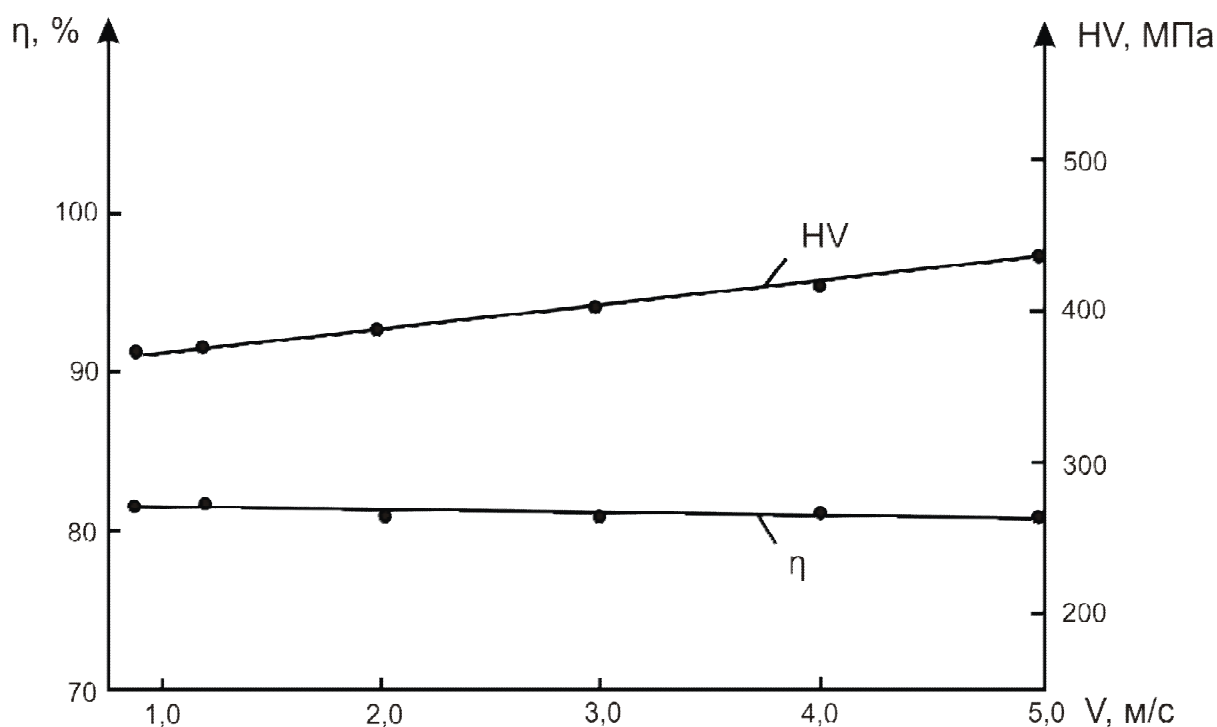


Рисунок 9. - Зависимость выхода по току сплава Л 68 и микротвердости покрытий от скорости вращения перегородки

Реальный выход по току возрастает с увеличением катодной плотности тока до $150 \div 200 \text{ А/дм}^2$, а при последующем ее увеличении плавно уменьшается (рис. 10). Рост выхода по току происходит благодаря увеличению перенапряжения водорода при увеличении плотности тока, однако при этом увеличивается и рост дендритов на острых кромках и других дефектах катодной поверхности. Особенно интенсивно это происходит при увеличении плотности тока более 200 А/дм^2 . Этим и объясняется снижение реального выхода по току.

При катодной плотности тока 50 А/дм^2 ($\text{pH} = 1,5$) выход сплава по току достигает $77,0\%$, скорость осаждения при этом равна 15 мкм/мин . При увеличении катодной плотности тока до 150 А/дм^2 выход по току достигает $84,0\%$, а скорость осаждения 30 мкм/мин , что в $6 \div 8$ раз выше, чем при осаждении в обычной ванне.

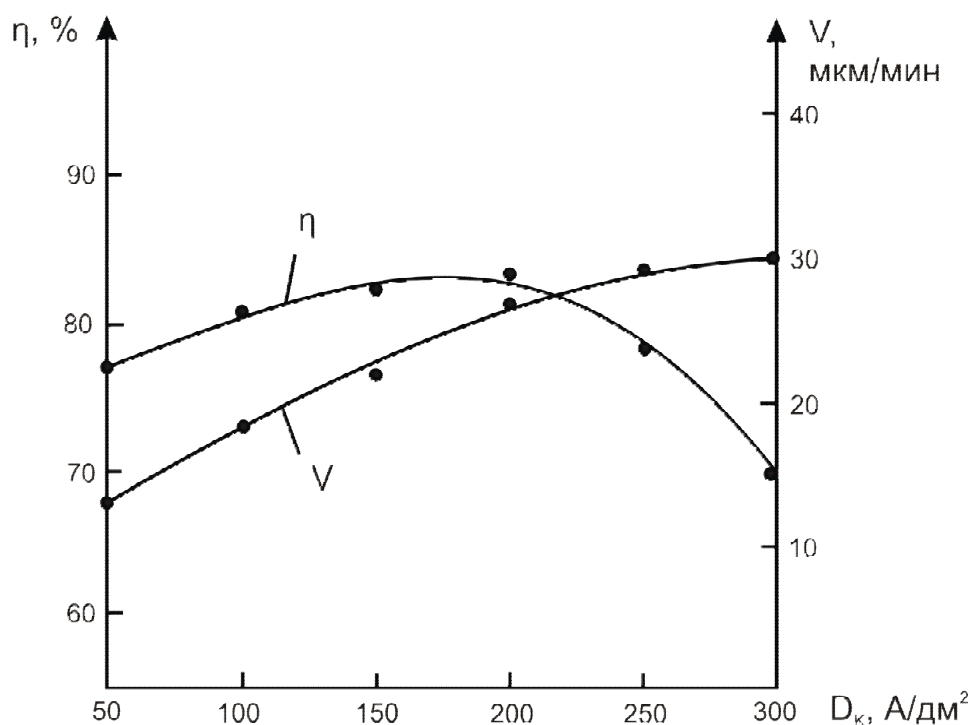


Рисунок 10. - Влияние катодной плотности тока на выход сплава по току и скорость осаждения покрытий: рН=0,6; V=2,05 м/с; T=35° С

При разработке конкретных техпроцессов восстановления латуни необходимо учитывать, что наблюдаемый рост выхода по току при повышении катодной плотности тока способствует ухудшению равномерности распределения сплава по поверхности катода. Однако, следует отметить, что использование перфорированной перегородки позволяло получать качественные покрытия при увеличении катодной плотности тока до 300 А/дм².

Одним из основных условий электроосаждения сплава на катоде является поддержание определенной кислотности электролита, характеризуемой величиной рН. Известно, что на катоде одновременно протекают два конкурирующих процесса: выделение цинка и восстановление водорода. Водород выделяется в виде газа и частично поглощается осаждающимся металлом, а ион гидроксида (ОН⁻) нейтрализуется ионами водорода или, при недостатке последних, образует гидроксид. Очевидно, что концентрация ионов водорода в электролите будет влиять на производительность процесса и качество покрытий.

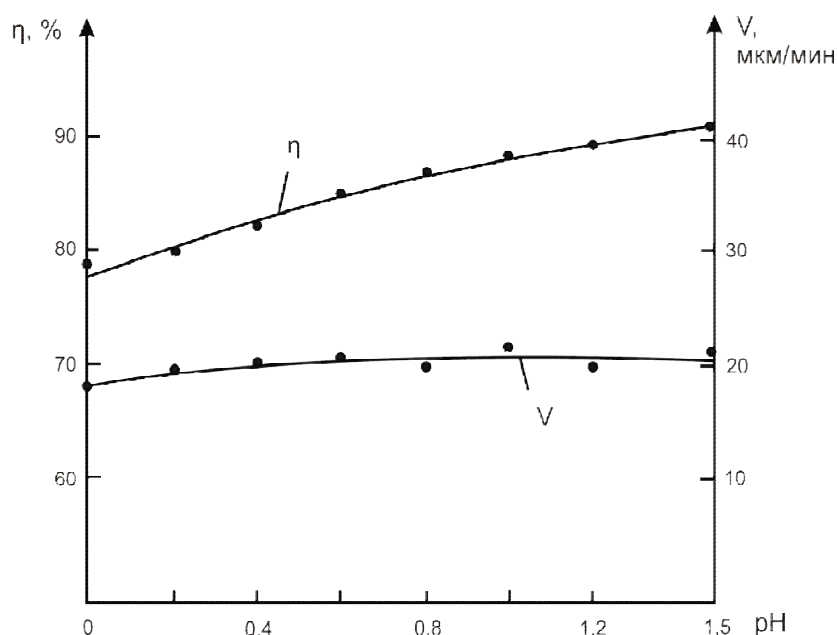


Рисунок 10.- Влияние кислотности электролита на выход сплава по току и скорость осаждения покрытий: $D_k = 150 \text{ А/дм}^2$; V вращения перегородки = 2,05 м/с; $t = 35^\circ\text{C}$

с 17,0 до 20,0 мкм/мин при плотности тока 150 А/дм^2 (рис. 10), что объясняется уменьшением разряда ионов водорода на катоде [6].

Кислотность электролита оказывает большое влияние на внешний вид покрытий. При малых значениях pH покрытия имеют бархатистую поверхность с желтым оттенком. При увеличении pH электролита покрытия темнеют, бархатистость их уменьшается. Это связано увеличением включений в покрытия образующегося в прикатодном слое гидроксидов цинка и меди.

Поскольку при электроосаждении покрытий электролит может нагреваться под действием пропускаемого через него тока, были проведены соответствующие исследования. Установлено, что изменение температуры электролита от 25 до 50°C (рис. 11) не влияет существенно на выход сплава по току и скорость его осаждения. Это позволяет вести процесс без термостатирования.

Известно, что микротвердость электролитических покрытий находится в определенной связи с другими характеристиками физико-механических свойств покрытий - внешним видом, механической прочностью, структурой и внутренними напряжениями [7]. Следовательно, мик-

Проведенные исследования выявили значительное изменение выхода по току и скорости осаждения, вызванное изменением кислотности электролита. Увеличение водородного показателя pH от 0,2 до 1,5 ведет к повышению выхода по току с 78% до 88%, а скорости осаждения

ротвердость может быть выбрана в качестве основной характеристики при изучении свойств покрытий.

Установлено, что изменение температуры электролита в пределах до 60°C не оказывает заметного влияния на микротвердость покрытий (рис. 12), а уменьшение кислотности (увеличение pH) от 0 до 1,5 pH приводит к повышению микротвердости с 440 до 570 МПа.

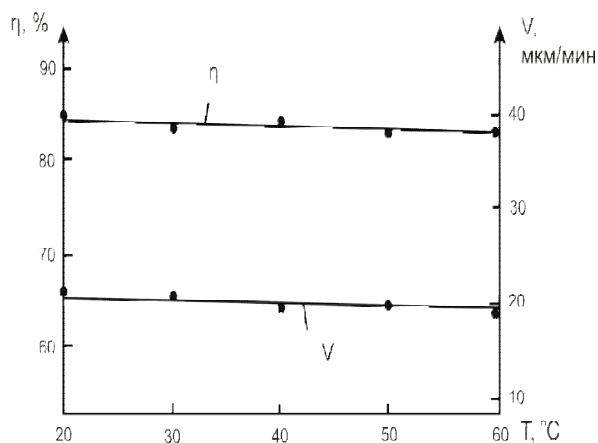


Рисунок 11. - Влияние температуры электролита на выход по току и скорость осаждения покрытий: pH = 0,6; $D_k = 150$ А/дм²; V вращения перекордки = 2,5 м/с

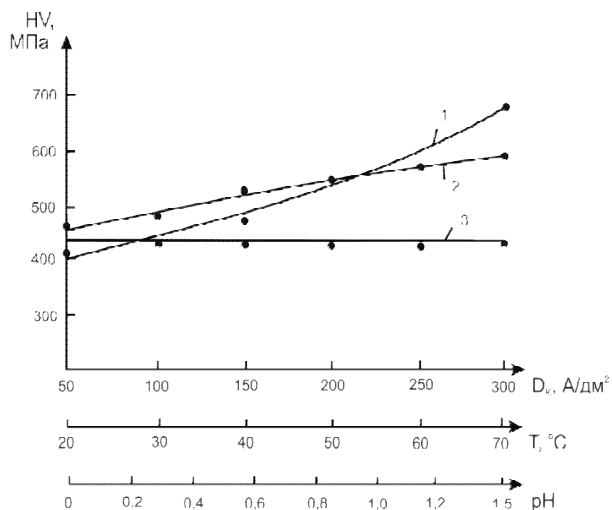


Рисунок 12. - Зависимость микротвердости латунных покрытий от условий электролиза (V=2,05м/с): 1- HV (D_k); 2- HV (pH); 3- HV (T)

Установлено, что на микротвердость и микроструктуру покрытий, которые находятся во взаимной связи (чем больше внутреннее напряжение и микротвердость покрытий - тем больше трещин они имеют) наиболее сильное влияние оказывает катодная плотность тока. При увеличении катодной плотности тока от 50 до 300 А/дм² микротвердость покрытий увеличивается с 400 до 640 МПа.

Предположения об образовании на катоде твердых растворов, высказанные нами ранее в результате исследования характера и степени взаимодействия в системе Cu-Zn были подтверждены рентгеноструктурными исследованиями. Изученные сплавы во всем интервале составов кристаллизуются с гранцентрированной кубической (ГПК) решеткой и представля-

ют собой непрерывный ряд твердых растворов, что согласуется с диаграммой состояния [8].

Дифрактограммы меди, цинка их сплавов различного состава, полученные с использованием отфильтрованного железного излучения представлены на 13. Для расчета периодов ГЦК- решеток использовали линию (311). Выбор этой линии связан с тем, что ее положение практически не зависит от количества дефектов упаковки в кристаллической решетке. Определение периода решетки проводилось с погрешностью до 0,025%.

Значения (a) для электролитического цинка, осажденного в условиях высокого перенапряжения из трилонатного раствора, несколько ниже табличной величины (на 0,14%). Это объясняется специфическими условиями получения осадков и их нанокристаллическостью. Процесс кристаллизации цинка сопровождается выделением водорода, причем, скорость восстановления ионов водорода несколько выше индивидуальной скорости восстановления ионов цинка ВТ (H_2) до 92%. При наводораживании происходит деформация кристаллической решетки цинка. Т.к. водород имеет меньший размер атома ($r=0,046$ нм), чем цинк, то включение его в матрицу металла приводит к уменьшению периода решетки, и она сжимается.

Кривая зависимости периода ГЦК-решетки сплава Cu-Zn от состава имеет заметную асимметрию. Изменение размеров и объема решетки в сплавах богатых цинком значительно меньше, чем изменение этих величин в сплавах на основе меди. Такое смещение кривой объясняется образованием кластеров. Отжиг приводит к уменьшению удельного избыточного объема сплава ($V_{\text{спл}}=0,25a^3N$, где N -число Авогадро, a - период решетки), что связано с более упорядоченной структурой после термической обработки.

Введение в электролит меднения ионов цинка (II) вызывает уменьшение среднего размера кристаллитов (рис. 14), число которых на поверхности катода возрастает по сравнению с чистой медью.

Авторами [9] предложена зависимость, позволяющая установить средний размер зерен в электролитических сплавах, представляющих собой твердые растворы замещения. На рисунке 14 представлена расчетная (кривая 1) концентрационная зависимость среднего размера зерен сплавов Cu-Zn. С увеличением содержания второго компонента в сплаве размер зерен постепенно уменьшается, это подтверждает уже сделанный вывод о том, что соосаждение с основным металлом - медью, легирующего цинка, увеличивает число зародышей на катоде и тем самым способствует измельчению структуры полученных осадков.

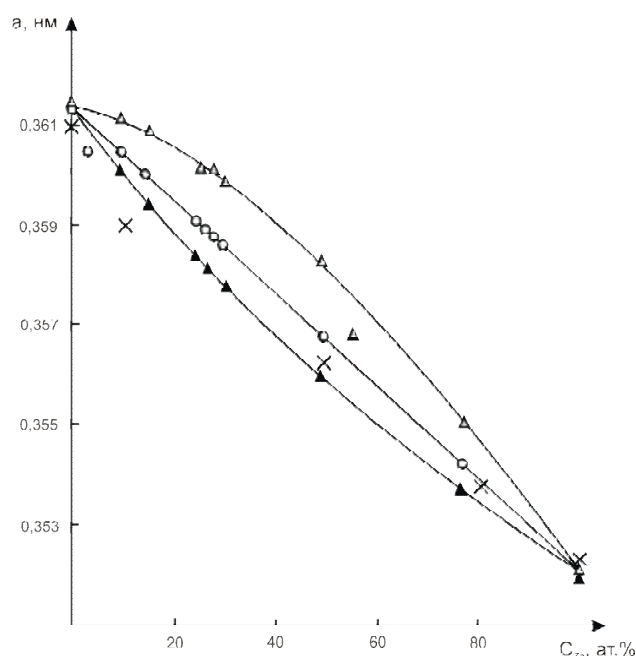


Рисунок 13 -. Зависимость периода ГЦК-решетки сплава Cu-Zn от состава сплава. Δ – для электроосажденного из трилонатного раствора; ∇ – для отожженного электролитического сплава; O – рассчитанная по формуле Вегарда; X – для электроосажденного из пирофосфатного электролита

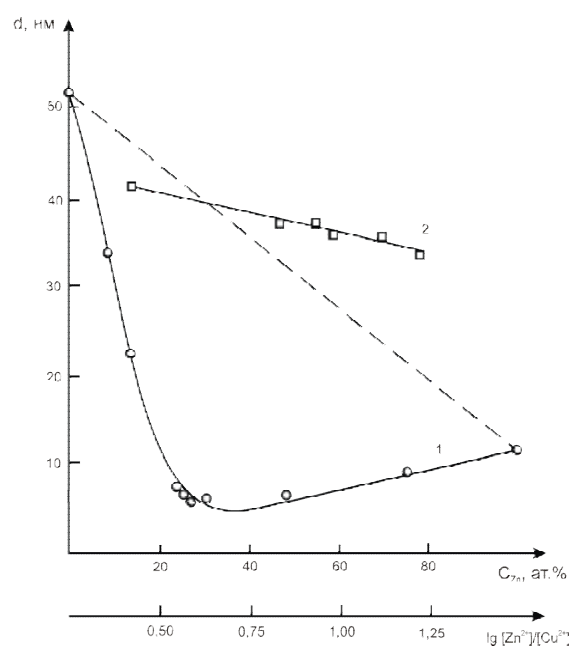


Рисунок 14. -. Зависимость среднего размера кристаллов (d), возникающий на начальных стадиях электрокристаллизации, от состава сплава Cu-Zn (1) и содержания компонентов в растворе (2); — - расчетные данные; o – результаты эксперимента

Согласно зависимости, построенной на основании результатов рентгеноструктурного анализа по формуле Селякова- Шеррера, наиболее измельченная структура с размером зерна менее 10 нм формируется в сплавах, содержащих от 23 до 32 ат. % цинка.

Полученные результаты представлены в таблице 1, подтверждая вывод, что при электрокристаллизации двойных сплавов, представляющих собой неограниченные твердые растворы замещения, средний размер их зерен с увеличением содержания второго компонента должен уменьшаться, достигать минимума, а затем возрастать.

Таблица 1. - Состав и структура сплошных электролитических сплавов Cu-Zn ($i_k=2,0$ А/дм²; pH=2,11; t=25°C)

Указатель	Содержание [Zn ²⁺] в электролите, М								
	-	0,074	0,084	0,087	0,088	0,089	0,092	0,093	0,109
	Структура на основе меди						Структура на основе цинка		
Содержание цинка в сплаве	100	14,34	23,59	23,69	25,31	30,17	49,90	75,56	100
Период решетки, нм	0,3616	0,361	0,360	0,360	0,360	0,360	0,358	0,356	0,351
Размер зерна d, нм	51,48	22,01	6,51	5,45	5,14	6,83	8,32	9,21	10,33
d ₁ , нм	-	22,05	6,92	5,93	5,29	6,08	8,01	9,10	-
d ₂ , нм	-	22,05	7,32	6,21	5,42	5,53	7,74	9,01	-
Коэффициента агрессии	A=0,35 a=0,33			B=-1,45 β=-0,49			A=0,33 B=-0,84 a=1,75 β=-0,25		

Основными причинами образования дефектов упаковки в нанокристаллических покрытиях являются несоответствие параметров решеток осаждаемых компонентов - меди и цинка, внедрение примесей в процессе роста, условия электроосаждения и состав электролитов.

С помощью рентгенографического анализа изучены структурные несовершенства электролитических сплавов меди с цинком толщиной ≈20 нм, представляющих собой равновесные твердые растворы замещения с ГЦК-решеткой меди.

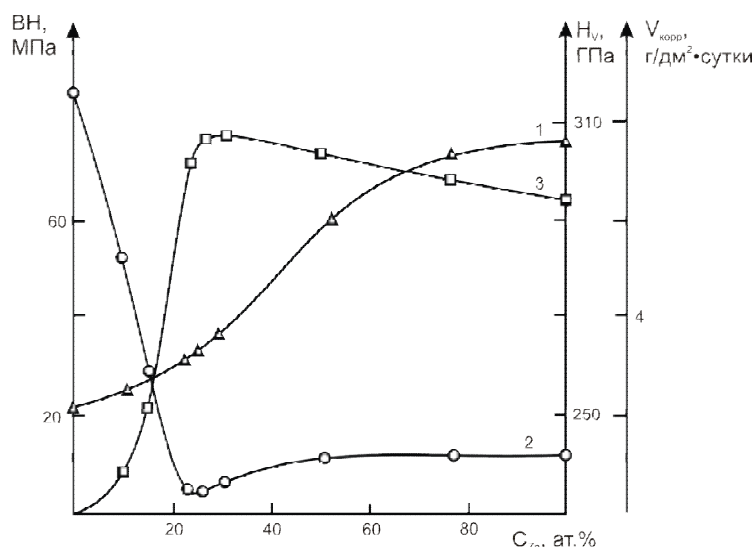


Рисунок 15. - Зависимость внутренних напряжений (1), скорости коррозии (2) и микротвердости (3) от состава электролитического сплава Cu-Zn, осаждаемого при $i_k=2,0$ А/дм²; pH=2,11; t=25°C

Рентгенографические исследования показали, что изученные твердые растворы Cu-Zn характеризуются более дефектной кристаллической структурой, чем осадки чистой меди, полученной в аналогичных условиях. Причем, с увеличением концентрации растворенного компонента в сплавах, незави-

симо от его природы возрастает плотность дефектов упаковки (рис. 15), Вероятно, это указывает на то, что при введении в кристаллическую решетку меди атомов второго компонента, величина энергии дефектов упаковки снижается []. Кроме того, расчеты показывают, что в тонких пленках (≈ 20 нм) вероятность образования дефектов упаковки значительно выше ($a \approx 3 \cdot 10^{-2}$), чем в более толстых (≈ 1 мкм) образцах ($a \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$).

Причиной возрастания вероятности дефектообразования является адсорбция на растущей поверхности осадка гидроксидных соединений меди и цинка (при pH более 3,0), образующихся в прикатодном пространстве в результате защелачивания электролита. В сильноокислых растворах высокая дефектность структур покрытий объясняется ростом адсорбции водорода. Причем, основное количество элементарного водорода находится в осадке в виде пересыщенного твердого раствора внедрения.

При включении в осадок частиц примеси меньшего радиуса, чем диаметр атома металла, наиболее вероятно образование дефектов упаковки типа вычитания. Электроосаждение тугоплавких металлов происходит с высоким перенапряжением катода и в условиях выделения на катоде водо-

рода, причем доля его очень велика (до 92 %). Водород адсорбируется на зародышах, препятствуя их нормальному росту, что обуславливает нанокристаллическую структуру осадка. Измельчение структуры электролитических осадков увеличивает в них концентрацию вакансий. Образование вакансий локально искажает кристаллическую решетку металла, т.к. атомы, окружающие ее смещаются со своих стабильных положений. В целом вакансия стремится растянуть решетку. С ростом концентрации легирующего цинка в сплаве Cu-Zn, возрастает дефектность кристаллической решетки, измельчается структура покрытия и повышается уровень внутренних напряжений растяжения.

В соответствии с изменением состава сплава изменяются и его свойства. Микротвердость электролитического сплава изменяется по криволинейной зависимости. Микротвердость чистой электролитической меди 230 ГПа, чистого цинка 280 ГПа. Наибольшая величина σ_y в 1,1 раза превосходит микротвердость чистого цинка и соответствует 23-32 ат.% Zn в электролитическом сплаве. Максимум микротвердости электроосажденного сплава выражен более резко по сравнению с твердостью металлургического сплава. Это объясняется измельчением структурных элементов (зерен и субзерен), осадки с содержанием цинка 23-32 ат.% имеют наименьшую величину зерна, чем покрытия других составов и чистые компоненты. Такого уменьшения величины зерна сплавов не наблюдалось для металлургического сплава. Текстура, которая тоже могла бы повлиять на повышение микротвердости, как проверено рентгенографически, в электролитическом сплаве Cu-Zn отсутствует.

Коррозионные испытания показали, что скорость коррозии латунных сплавов в кислой среде снижается с увеличением содержания цинка в покрытиях. Высокой защитной способностью обладают покрытия, содержащие 14÷20 ат.% Zn. Причиной высокой коррозионной стойкости таких покрытий является сглаженный поверхностный рельеф, способствующий

быстрому формированию на поверхности осадка защитной пленки с повышенной концентрацией легко пассивирующегося цинка.

Библиографический список

1. Алцыбеева, Л.И. Углеводорастворимые ингибиторы коррозии чёрных и цветных металлов серии ВНХ / Л.И. Алцыбеева, Т. М. Кузинова, Э.М. Арес // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. - №4. – С.391-394.
2. Андреев, Ю. Я. Расчёт поверхностной энергии Гиббса и равновесной концентрации вакансий в поверхностном слое объёмно-центрированных металлов / Ю. Я. Андреев, А.Е. Кутырёв // Журн. Физ. Химии. - 2001. – Т. 75.- №4. – С. 689-694.
3. Нейман Е.Я. Некоторые закономерности электрохимического образования и ионизации бинарных осадков на твердых индифферентных электродах // Журн. аналитич. химии. - 1975. - №12. - С. 2293-2297.
4. Орехова, В.В. Исследование кинетических закономерностей электродных реакций в полилигандных электролитах / В.В. Орехова, Ф.К. Андриющенко // Электрохимия. – 1978. - №2. - С. 240-245.
5. Перевозчиков, Н.В. Электрофотокоагуляция отработанных моющих растворов с восстановлением их моющей способности корректировкой компонентов ТМС : Автореф. дис. ... канд. техн. наук / Н.В. Перевозчиков. - М., 1997. - 21 с.
6. Поветкин, В.В. Электроосаждение и свойства сплавов медь-свинец из трилонатного электролита / В.В. Поветкин, О.В. Девяткова, М.С. Захаров // Защита металлов. – 1997. - Т. 33. - № 6. - С. 636-638.
7. Шатунова, В.И. Современные методы очистки сточных вод и их применение в промышленном производстве / В.И. Шатунова В.И. – М.: ВНИИТ ЭМР, 1999. – 37 с.
8. Portal – waschanlagen sauber optimiert. Nutzfahrzeug. – 1990. - №10.- С. 32 [ФРГ].
9. Борисов, Г.А., Семенова, Е.Е., Горохова, М.Н., Полищук, С.Д. Газофазная металлизация через карбонилы и ее применение при восстановлении изношенных деталей машин // Ремонт, восстановление, модернизация. – Москва, 2007. - №11. - С. 42-46.