

УДК 621.357

СУМІСНИЙ РОЗРЯД ІОНІВ МІДІ ТА ЦИНКУ

Ткаченко О. В., Новік Н. О.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Зробити аналіз проблем, що не дають можливості одночасної деполаризації іонів міді та цинку і здійснити спробу розробки електроліту латунування без шкідливих компонентів.

Методика. Аналіз вольт-амперних характеристик та розробка на базі їхнього аналізу електроліту латунування.

Результати. Згідно до адсорбційних вимірювань, що були проведені раніше, рекомендовані домішки, що дозволяють отримати компактні осади латуні.

Наукова новизна. Розроблені теоретичні моделі та проаналізовані результати діаграм стану цинку та міді для рекомендацій по складу електроліту нанесення латуні.

Практична значимість. Проаналізовані властивості класичного електроліту латунування та запропонований електроліт нанесення шарів латуні.

Ключові слова: електроліти, гальванічні покриття, латунування, томпак, органічні домішки, технологічність процесу

Останнім часом гальванічні покриття використовують в значно менших обсягах, ніж 20 років тому, в основному з причин економічного характеру та розвитку інших технологій, що потребують не такої великої кількості технологічних операцій [1, 2].

Покриття цинком електрохімічним методом – майже єдиний гальванічний процес, що не зазнав скорочення на промислових підприємствах.

Це пов'язано з відносно малою вартістю металевого цинку [3, 4], що є приблизно такою, як і вартість іншого кольорового металу – алюмінію. Ціна металевого цинку (використовується в якості анода в гальванічному цинкуванні) складає біля 2\$ за кілограм.

Ціна металевої міді приблизно в 4 рази більша ніж цинку [5], з цієї причини її застосування в гальваніці зараз обмежено, окрім того на сплави з залізом мідь наноситься з відомих причин в дві стадії, спочатку прошарок попередньої міді, а потім накладають наступні шари (разом 24-32 мкм) [6].

Мідь та цинк разом дають дуже корисні сплави, що мають високі антикорозійні властивості, що дозволяє їх використовувати в сантехнічній галузі.

Інколи вироби покривають шаром електрохімічної латуні, а потім наносять традиційні блискучі покриття – нікель та хром.

Але в основному гальванічні покриття сплаву мідь-цинк використовують для покращення та забезпечення доброго зчеплення гумових шарів з основою. Технологія латунування важлива і в оборонній промисловості (танкові катки гумують).

Постановка завдання

Завданням роботи є аналіз властивостей сплавів міді та цинку, а також вибір стандартного електроліту та розробка рекомендацій по електроліту латунування з кращими технологічними характеристиками.

Аналіз діаграми стану Cu-Zn (рис. 1) дозволяє зробити декілька важливих висновків.

Як відомо, сплави, діаграми яких формою нагадують «огірок» характеризуються високими експлуатаційними властивостями. Вони пластичні, міцні, корозійностійкі, погано піддаються зношуванню. Типовим прикладом є сплави Au-Ag та Ni-Cu (монель метал).

На діаграмі ми бачимо, мінімум три таких зони, позначеними літерами α , β та γ . В межах концентрацій 100% - 20% ми спостерігаємо три твердих розчина.

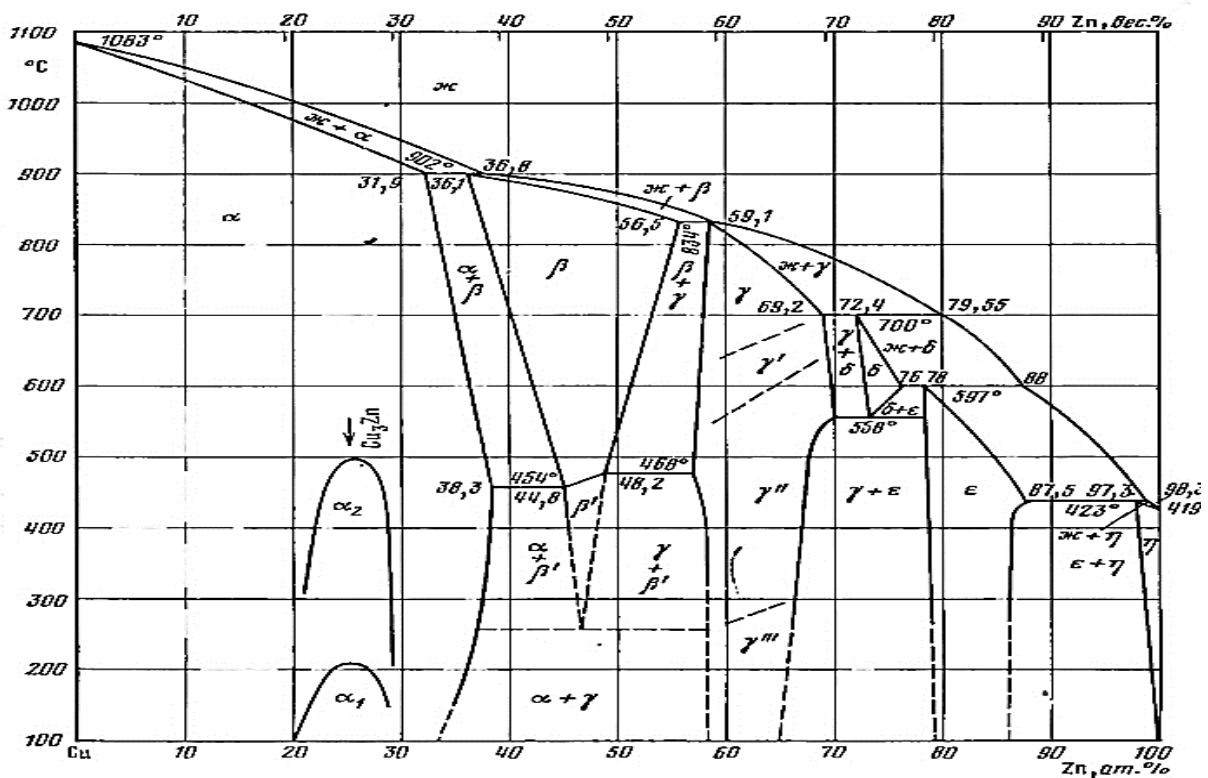


Рис. 1. Діаграма стану Cu-Zn [7]

Властивості твердого розчину α більш якісний, ніж такі розчини β та γ , тому при електрохімічному латунуванні співвідношення Cu та Zn обирають таким, щоб воно було близьким до 70% по міді.

Сплави міді та цинку, що утворені переважно сплавом типу α мають назву «томпаки».

Якщо склад томпаків коливається від 80% до 90% по міді, то така латунь має назву «латунь для набоїв», і з неї виготовляють гільзи для бойових запасів різних калібрів.

Латунь, що за хімічним складом відповідає твердим розчинам типів β та γ мають гірші механічні та інші характеристики.

Одночасний розряд іонів міді та цинку – дуже складна задача. Електрохімічний стандартний потенціал металевого цинку відносно водневого електроду є негативним і складає $E = -0,76$ В, коли цинк наноситься на сталь, то починає окислюватись першим і захищає сталь від корозії за анодним механізмом. Відповідно електрохімічний потенціал міді складає $E = +0,34$ В [8].

Створити умови для одночасної деполяризації таких різних металів дуже складно. Для того, щоб початкові потенціали двох металів були близькими, відношення активності іонів цинку до активності іонів міді було хоча б 10^{38} (десять в ступені 38).

Наблизити потенціал міді до такого потенціалу цинку можна лише в комплексному електроліті.

Зсунути потенціал міді в негативний бік можна з використанням сильних комплексоутворювачів. Для цинку треба зсунути потенціал шляхом пасивації електрода.

Результати досліджень

Достатньо задовільно поводять себе деякі електроліти, що рекомендує спеціальний стандарт [9].

В минулому, коли робота зі шкідливими хімікатами викликала не так багато проблем, нами успішно експлуатувався електроліт номер карти 54. Параметри процесу наведені в (табл. 1).

Незважаючи на достатньо простий склад, електроліт потребує спеціальної системи розчинення та комплексу окремих приміщень. Електроліт потрібно постійно гріти та міняти змійовик. Ціанід міді просто у воді не розчинюється, його розчиняють у надлишку ціаніду натрію, потім необхідні спеціальні прийоми, щоб досягати потрібних концентрацій у розчинах.

Таблиця 1

Технологічні показники нанесення шарів латуні

№	Найменування компонентів	Концентрація г/л.	Густина струму А/дм ²	Технол. темпер. °С	Швидк. осадж. мкм/хв.	Тип анодів
1	Мідь ціанідна техн.	32-45	1,2-1,5	60-70	0,25-0,30	Анод Л63
2	Ціанід цинка техн.	32-45				
3	Ціанід натрія вільн. техн.	15-23				

З часом ціаніди розкладаються з утворенням карбонатних солей, а останні дають неприпустиму поруватість. В останніх випадках розчини змивають, а потім нейтралізують.

Негативні аспекти промислового використання ціанідів мають ще дві дуже неприємні сторони.

По-перше, ціанідна мідь в електроліті знаходиться в одновалентному стані (CuCN). Ті, хто має досвід роботи з електролітами знають, що електроліти з одновалентними металами практично не дають гладких та блискучих осадів навіть в присутності сильноадсорбуючих органічних домішок. Осади в таких випадках мають великі шламові накиди і є дуже шорохуватими. Потім металеве покриття полірується і далі потребує ретельного знежирення, що значно збільшує витрати процесу.

По-друге, такого типу ціанідні електроліти потребують використання реверсних випрямних агрегатів із спеціальним таймером. Такого типу агрегати забезпечують подачу негативного потенціалу на центральну штангу, а потім на неї подається позитивний потенціал.

При звичайному мідненні катодний період складає 26 секунд. При латунуванні катодний процес триває 10 секунд, анодний – 1 секунду. При цьому спеціальні випрямлячі є достатньо дорогими, а їхні контактори часто виходять з ладу та потребують заміни.

Ми пропонуємо для промислового латунування використовувати комплексний нешкідливий електроліт на основі пірофосфату. При тому, для покращення якості

осадів рекомендуємо використовувати препарат ДС-10, що адсорбується в широкому діапазоні потенціалів [10].

Таблиця 2

Склад пірофосфатного електроліту процесу латунування

№	Найменування компонентів	Концентрація г/л.	Густина струму А/дм ²	Технол. темпер. °С	Швидк. осадж. мкм/хв.
1	Сульфат міді 5-ти водний	1,0-1,5	0,5-10	18-40	0,06-0,1
2	Сульфат цинку 7-ми водний	50-60			
3	Калій фосфорнокислий (піро) безводний	250-300			
4	Калій фосфорнокислий однозаміщений	1-10			
5	Роданід калія	2-4			
6	Препарат ДС-10	2-4			

В наведеному електроліті застосовують аноди типу ОХІ8Н9Т. Рекомендовано завантаження та розвантаження під струмом.

Висновки

1. На підставі аналізу діаграми стану «мідь-цинк» зроблений висновок про необхідне співвідношення міді та цинку в електролітичному сплаві. Це співвідношення повинно формувати сплави типу «томпак».
2. З великої кількості електролітів, для ефективного використання обрано як базовий ціаністий електроліт.
3. З метою подальшого удосконалення процесу латунування, розроблено пірофосфатний електроліт з домішкою ДС-10.

Список використаних джерел

1. Сайт Асоціація українських виробників лакофарбової продукції [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://auvlp.org.ua/about-our-industry.html>
2. Сайт Справочник хіміка 21 [Електронний ресурс]. – Режим доступу:

References

1. *Sayt Asotsiatsiia ukrainskykh vyrobnykiv lakofarbovoi produktsii* [Association of Ukrainian high-tech products] Retrieved from <http://auvlp.org.ua/about-our-industry.html> [in Ukrainian].
2. *Sayt Spravochnyk khymyka* [Chemist's Handbook] Retrieved from <https://chem21.info/info/84102> [in Ukrainian].

- <https://chem21.info/info/84102/>
3. Сайт товариства з обмеженою відповідальністю «Гранд Лада» [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://grandlada.com/cink-chushka/63/>
 4. Сайт товариства з обмеженою відповідальністю «Гранд Лада» [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://grandlada.com/med-anod/190/>
 5. Сайт товариства з обмеженою відповідальністю «МЕТАЛ-ХОЛДИНГ» [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://metall-holding.com.ua/ua/catalog/aluminij/polosa-aluminievaa>
 6. ГОСТ 9.303-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Москва. Издательство стандартов. Дата введения – 01.01.1985.
 7. Сайт лекційних матеріалів «Студопедія» [Електронний ресурс]. Режим доступу: <https://markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy-med-%E2%80%9393-tsink-cu-zn>
 8. Федотьев Н. П. Прикладная электрохимия (учебное пособие). – Л.: Госхимиздат, 1962. – 640 с.
 9. ГОСТ 9.305-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Москва. Издательство стандартов. Дата введения – 01.01.1986.
 10. Мусієнко Н. В. Вплив адсорбції
 3. *Sayt tovaristva z obmezhenoyu vldpovIdalnIstyu «Hrand Lada»* [The site of the limited liability company «Hrand Lada» Retrieved from <https://grandlada.com/cink-chushka/63/> [in Ukrainian].
 4. *Sayt tovaristva z obmezhenoyu vldpovIdalnIstyu «Hrand Lada»* [The site of the limited liability company «Hrand Lada» Retrieved from <https://grandlada.com/med-anod/190/> [in Ukrainian].
 5. *Sayt tovaristva z obmezhenoyu vldpovIdalnIstyu «METAL-KhOLDYNH»* [The site of the limited liability company «METAL-KhOLDYNH» Retrieved from <https://metall-holding.com.ua/ua/catalog/aluminij/polosa-aluminievaa> [in Ukrainian].
 6. *GOST 9.303-84 Edinaya sistema zaschityi ot korrozii i stareniya. Pokryitiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Operatsii tehnologicheskikh protsessov polucheniya pokrytity.* [GOST 9.303-84 Unified system of protection against corrosion and aging. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Operations of technological processes of obtaining coatings.] Moscow, Publishing standartov. [in Russian].
 7. *Sayt lektsiinykh materialiv «Studopediia»* [Site of lecture materials «Studopediia» Retrieved from <https://markmet.ru/diagrammy-splavov/diagramma-sostoyaniya-sistemy-med-%E2%80%9393-tsink-cu-zn> [in Ukrainian].
 8. Fedotev, N.P. (1962). *Prykladnaia elektrokhiymiya* [Applied electrochemistry] Leningrad [in Russian].
 9. *GOST 9.305-84 Edinaya sistema zaschityi ot korrozii i stareniya. Pokryitiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Operatsii tehnologicheskikh protsessov polucheniya pokrytity.* [GOST 9.305-84 Unified system of protection against corrosion and aging. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Operations of technological processes of obtaining coatings.] Moscow, Publishing standartov. [in Russian].
 10. Musiienko, N.V. & Tkachenko, O.V. (2019). *Vplyv adsorbtsii formalinu, rehovyn*

формаліну, речовин з двома групами C=O та препарату ДС-10 на якість блискучих осадів олова / Н. В. Мусієнко, О. В. Ткаченко. // Технології та дизайн. – 2019. – №2. Режим доступу:

http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2019_2_11

z dvoma hrupamy C=O ta preparatu DC-10 na yakist blyskuchykh osadiv olova [The influence of adsorption of formalin, substances with two groups C = O and drug DS-10 on the quality of shiny sediments of tin] Tekhnolohii ta dyzain №2. Retrieved from http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2019_2_11 [in Ukrainian].

Tkachenko Oleksandr

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2268-5472>

dodor@bigmir.net

Kyiv National University of
Technologies and Design

Novik Nadiya

noviknadiya27@gmail.com

Kyiv National University of
Technologies and Design

Совместный разряд ионов меди и цинка

Ткаченко А. В., Новик Н. О.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Сделать анализ проблем, которые не дают возможности одновременной деполаризации ионов меди и цинка и осуществить попытку разработки электролита латунирования без вредных компонентов.

Методика. Анализ вольт-амперных характеристик и разработка на базе их анализа электролита латунирования.

Результаты. Согласно адсорбционным измерениям, проведенным ранее, рекомендованные примеси, позволяющие получить компактные осадки латуни.

Научная новизна. Разработаны теоретические модели и проанализированы результаты диаграмм состояния цинка и меди для рекомендаций по составу электролита нанесения латуни.

Практическая значимость. Проанализированы свойства классического электролита латунирования и предложен электролит нанесения слоев латуни.

Ключевые слова: электролиты, гальванические покрытия, латунирование, томпак, органические примеси, технологичность процесса

Joint discharge of copper and zinc ions

Tkachenko O. V., Novik N. O.

Kiev National University of Technology and Design

Purpose. Analyze the problems, which inhibit the simultaneous depolarization of copper and zinc ions and try to make brass plating electrolyte without harmful components.

Methodology. Volt-ampere characteristics analysis and brass plating electrolyte design.

Findings. According to adsorptive measurements were recommended additives, which give the opportunity to get small brass residuum.

Originality. The theoretical models were designed, the diagram results of copper and zink state was analized in order to recommend electrolyte pattern for brass depositing.

Practical value. Classic brass electrolyte characteristics were examined and brass electrolyte of depositing was proposed.

Keywords: electrolytes electrodeposited coating, brass plating, tombac, organic additives, adaptability of the process