



*The perspective of the original technology of cooper plating as one stage cooper plating using inert anodes of stainless steel is noted. Under certain conditions using of the electrolysis impulse regime becomes possible.*

А. А. ТРУХАНОВИЧ, Д. В. ГОНТАРЬ, А. Л. АКСЕНОВ, РУП «БМЗ»

## НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАНЕСЕНИЯ ЛАТУННОГО ПОКРЫТИЯ НА ПРОВОЛОКУ. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ МЕДНЕНИЯ

Одно- и двухстадийное меднение при латунировании заготовки под металлокорд

Для электролитического меднения используют щелочные (в основном пирофосфатные) и кислые (преимущественно сульфатные) электролиты.

Кислые электролиты просты по своему составу, относительно дешевые и позволяют применять достаточно высокие плотности тока. Однако в начальный момент в кислом электролите происходит осаждение рыхлого слоя контактной меди, что ухудшает сцепление покрытия с основой. Недостатком кислых электролитов является их низкая рассеивающая способность, что приводит к неравномерности покрытия по периметру покрываемой поверхности.

Пирофосфатные электролиты характеризуются высокой рассеивающей способностью. Применение электролитов на основе пирофосфата калия позволяет получить мелкокристаллические покрытия, хорошо сцепленные с основой. Однако это преимущество проявляется только при низких плотностях тока. Превышение плотности тока сверх некоторого предела приводит к интенсификации выделения водорода, который адсорбируется на поверхности металла, препятствуя сцеплению покрытия с основой. Связанное с адсорбцией водорода уменьшение скорости зарождения центров кристаллизации приводит к получению пористых крупнокристаллических покрытий [1].

Суть двухстадийного меднения заключается в том, что в пирофосфатном электролите получить вначале мелкокристаллический, хорошо сцепленный с основой слой меди и затем нарастить покрытие до требуемой толщины в кислом электролите при более высокой плотности тока. По данным [2], требуемое качество покрытия получается при толщине слоя меди, наносимой из щелочного электролита, не менее 0,25–0,35 мкм, что для заготовки под металлокорд составляет 10–20 % от общей толщины покрытия. Однако, как показывает практика, такое соотношение толщины слоев не обеспечивает получения каче-

ственных покрытий. Поэтому в настоящее время около 70% общей массы меди получают в щелочном электролите, в связи с чем оправданность усложнения технологии становится сомнительной. Кроме того, даже при таком варианте технологии не удается полностью устранить недостатки меднения из кислого электролита. Серноокислый электролит, проникая сквозь поры и несплошности покрытия, реагирует с железом и образующиеся в результате этого взаимодействия продукты (контактная медь, оксиды меди и другие соединения) приводят к рыхлости покрытия и ухудшению его сцепления с основой. В итоге снижается технологичность при последующем волочении, ухудшается качество металлокорда.

Исходя из изложенного выше, возникает вопрос о целесообразности отказа от технологии двухстадийного меднения и перехода на меднение только из пирофосфатного электролита.

### Экспериментальная проверка эффективности одностадийного меднения

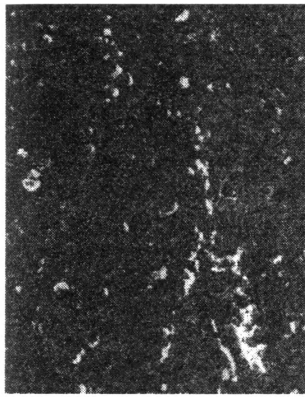
На РУП «БМЗ» была опробована технология одностадийного меднения на агрегате патентирования-латунирования. Для этого три ванны, предназначенные для меднения из кислотного электролита, заполняли пирофосфатным электролитом.

Меднение в первых десяти ваннах обозначается как «щелочное меднение 1», в последних трех — как «щелочное меднение 2».

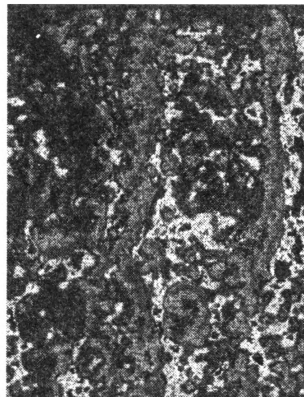
Фотографии структуры покрытия, нанесенного при использовании стандартной технологии, приведены на рисунке, а–в, при использовании одностадийного меднения — на рисунке, г–е.

Слой меди по всей толщине имеет плотную мелкозернистую структуру с правильной округлой формой зерен (см. рисунок, г, д). В результате после диффузии поверхность латуни более гладкая и плотная (см. рисунок, е).

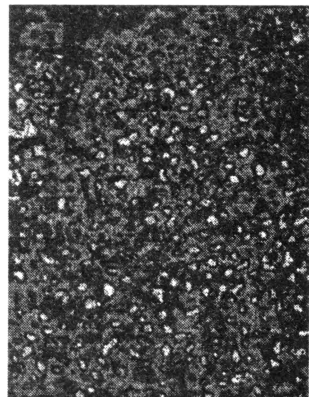
На заготовках определяли однородность химического состава покрытия по толщине и порис-



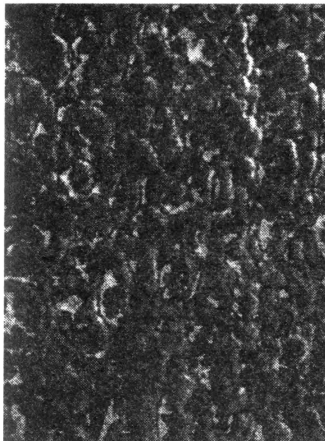
*a*



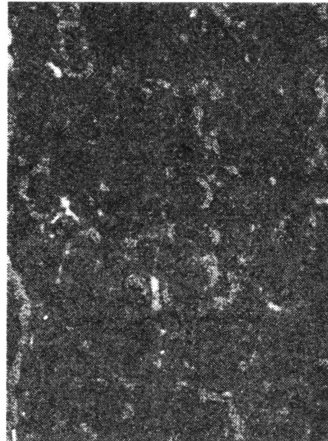
*б*



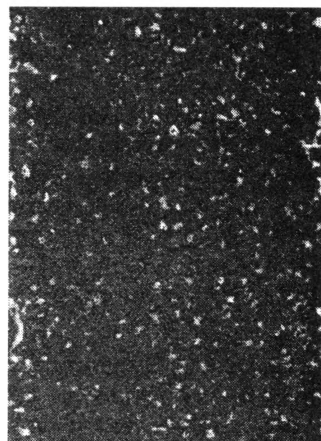
*в*



*г*



*д*



*e*

Структура покрытия после различных этапов обработки (электронный растровый микроскоп. х3000): *a* – щелочное меднение; *б* – кислотное меднение; *г* – «щелочное меднение1»; *д* – «щелочное меднение2»; *в*, *e* – термодиффузия; *a* – плотность тока – 12 А/дм<sup>2</sup>; *б* – 16,5; *г* – 10; *д* – 10 А/дм<sup>2</sup>

тость покрытия. Для сравнения испытывали аналогичные заготовки, обработанные по действующей технологии двухстадийного меднения.

Результаты определения однородности химического состава покрытия приведены в табл. 1, пористости – в табл. 2.

Таблица 1. Однородность химического состава покрытия по сечению проволоки диаметром 1,50 мм

Номер образца	Толщина покрытия, мкм	Содержание меди в латуни, %			
		минимальное	максимальное	среднее	Δ
одностадийное меднение					
1	1,186	64,7	68,2	65,6	3,5
2	1,362	63,6	65,8	64,7	2,2
3	1,684	64	67,4	65,2	3,4
двухстадийное меднение					
4	1,789	62,4	68	64,6	5,6
5	1,717	62,1	70,6	65,6	8,5
6	1,751	60,4	71,7	65,5	11,3

Примечание:  $\Delta = Cu_{\max} - Cu_{\min}$

Таблица 2. Пористость покрытия на заготовке

Диаметр, мм	Пористость, Fe мг/г	
	одностадийное меднение	двухстадийное меднение
1,50	0,33	0,75
1,50	0,25	0,37
1,50	1,06	1,14
1,50	1,32	0,95
Среднее значение	0,74	0,80

Из таблиц следует, что при одностадийном меднении однородность химического состава покрытия выше, а его пористость меньше. Повышение однородности химического состава при одно-

стадийном меднении связано как с уменьшением массы покрытия, так и с увеличением его плотности. Уменьшение пористости объясняется влиянием второго из этих факторов.

Обобщая рассмотренные результаты, можно отметить, что одностадийное меднение обеспечивает более плотное и мелкозернистое покрытие на заготовке, что уменьшает съем латуни при волочении и практически не понижает коррозионную стойкость покрытия. Однако необходимо учитывать, что положительный эффект замены двухстадийного меднения одностадийным проявляется только в случае, когда плотность тока при щелочном меднении не превышает верхнего контрольного предела (14 А/дм<sup>2</sup>). При более высокой плотности тока щелочного меднения качество покрытия будет такое же, как при применении кислотного меднения.

#### Эффект нерастворимых анодов при электролизе

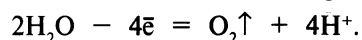
Рассмотрим технологические аспекты, влияющие на качество осаждаемого покрытия, в частности, стабильность состава электролитов во времени.

Изменение состава электролита во времени свидетельствует о том, что на аноде или катоде протекают какие-то побочные реакции, нарушающие баланс содержания ионов в растворе. В частности, при щелочном меднении на катоде протекает побочная реакция восстановления водорода. Заметим, что одно из следствий описанной выше побочной реакции – более высокий выход по току на аноде, чем на катоде. Поэтому КПД катода ниже, чем анода и со временем концентрация ионов меди в электролите повышается. В этих условиях изменение состава электролита может привести к изменению массы покрытия.

Но КПД катода зависит от состава электролита. Ввиду этого для обеспечения стабильности массы покрытия периодически приходится разбавлять раствор. Очевидно, что при этом работа ванн улавливания электролита теряет смысл и не дает экономии химических реактивов, а лишь ускоряет накопление ионов металла в растворе.

Один из наиболее эффективных способов борьбы с указанным явлением – замена части растворимых анодов на нерастворимые (инертные). При работе нерастворимых анодов осаждение металла на катоде не сопровождается его растворением на аноде, осаждение на катоде проходит за счет ионов, уже имеющихся в растворе. На

инертном аноде, не подвергавшемся растворению, происходит выделение кислорода:



Частично заменив растворимые аноды инертными и подобрав режимы обработки, можно добиться того, чтобы концентрация ионов металла в растворе оставалась постоянной. Поэтому правильный подбор соотношения числа растворимых и инертных анодов позволяет обеспечить стабильный состав раствора и исключить необходимость его корректировок.

Еще одним способом стабилизации состава электролитов является рекуперация. Рекуператор представляет собой блок, в котором ионы металла удаляются из электролита посредством гальванического осаждения. Периодически электроды очищают от восстановленного металла, а этот металл направляют на переплавку.

Технологическими преимуществами нанесения покрытий при помощи нерастворимых анодов являются более простая технология смены анодов, снижение содержания в электролите шлама, образующегося при их растворении, за счет чего улучшается качество покрытия. Использование нерастворимых анодов позволяет наносить покрытие более равномерно, чем при использовании растворимых анодов. Расход анодов и энергозатраты при указанном методе ниже, чем при рекуперации.

#### Экспериментальная проверка эффективности использования нерастворимых анодов

На РУП «БМЗ» была проведена работа по исследованию влияния нерастворимых анодов на стабильность состава электролитов.

На ТГА в щелочном электролите было установлено 110 анодов из стали 12Х18Н10Т (количество анодов выбрано на основе результатов предварительных опытов). При изменении концентрации электролита (это может произойти вследствие изменения токовых режимов) регулирование состава ванн осуществлялось добавлением либо снятием нерастворимых анодов.

Результаты изменения состава электролита до и после установки инертных анодов приведены в табл. 3. Данные взяты за равные промежутки времени: без инертных анодов и с нерастворимыми анодами.

Таблица 3. Колебание химического состава электролита щелочного меднения на агрегате до и после установки инертных анодов

Статистический параметр	Концентрация Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Концентрация K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , г/дм <sup>3</sup>	Плотность электролита, г/дм <sup>3</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> / Cu
	до установки инертных анодов			
СКО	4,2	10,4	0,011	0,286
Ср	1,19	1,92	0,9	0,47
Срк	0,20	1,37	0,21	0,15
после установки инертных анодов				
СКО	2,5	6,9	0,005	0,151
Ср	2,02	2,9	1,85	0,88
Срк	1,68	2,89	0,83	0,72

Из таблицы видно, что за период работы с использованием инертных анодов выросла стабильность состава электролита меднения, уменьшился разброс всех характеристик электролита. В отличие от работы без инертных анодов в данный период не было отклонений состава электролита от нормы.

Следует отметить, что использование инертных анодов из нержавеющей стали правомерно только в щелочном электролите, так как в кислой среде они будут быстро растворяться. Использование же титановых анодов не решает эту проблему из-за образования на титане оксидной пленки с очень низкой электропроводностью, потенциал пробоя которой 10–15 В, что значительно выше рабочего напряжения на ваннах кислого меднения.

#### **Перспективы совершенствования технологии латунирования заготовки под металлокорд**

Говоря о перспективных разработках, стоит упомянуть и о технологии импульсного нанесения гальванопокрытий. Некоторые проблемы, с которыми мы столкнулись при проведении описанных выше работ, могут быть решены именно при использовании импульсного режима.

Плотность тока в режиме постоянного тока представляет собой только один независимый

параметр, контролирующий процесс осаждения. При использовании же импульсного тока мы имеем ряд независимых параметров: форму тока, длительность импульсов и пауз, катодную и анодную плотность тока при использовании реверсивного тока и т.д.

Показано [3], что в результате импульсного электролиза происходит повышение рассеивающей способности электролита, увеличивается выход металла по току, осадки становятся более упорядоченными по структуре, более пластичными.

Обобщая результаты проведенных на РУП «БМЗ» работ по усовершенствованию технологии нанесения латунного покрытия, можно отметить, что вполне перспективна такая технология меднения, как одностадийное меднение с использованием инертных анодов из нержавеющей стали. При определенных условиях возможно использование импульсного режима электролиза.

#### **Литература**

1. Пурин Б.А. Электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов // Знание, 1975.
2. Алексеев Ю.Г., Кувалдин Н.А. Металлокорд для автомобильных шин. М.: Металлургия, 1992.
3. Лейснер П., Иенсен А.Х., Моллер П. Гальванотехника и обработка поверхности. 1994. Т.3. №3.