



УДК 669

Поступила 18.05.2018

МОДИФИКАЦИЯ ЛАТУННОГО ПОКРЫТИЯ КОБАЛЬТОМ

И. А. МУРАВЕЙКО, А. В. ДЕМИДОВ, ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин, Гомельская обл., Беларусь, ул. Промышленная, 37. E-mail: texh.nic@bmz.gomel.by, mn.icm@bmz.gomel.by

Определены основные параметры, влияющие на содержание кобальта в латунном покрытии, исследованы химический состав покрытия и содержание кобальта по толщине покрытия. Нанесение кобальта в латунное покрытие производили из отдельной ванны. Последовательность нанесения: Cu+Zn+Co. Медное покрытие наносили только из электролита щелочного меднения.

Ключевые слова. Латунное покрытие, модификация, кобальт, диффузия, проволока, электролит.

Для цитирования: Муравейко, И. А. Модификация латунного покрытия кобальтом / И. А. Муравейко, А. В. Демидов // Литье и металлургия. 2018. Т. 91. № 2. С. 85–88.

MODIFICATION OF THE BRASS COATING BY COBALT

I. A. MURAVEIKO, A. V. DEMIDOV, OJSC «BSW – Management Company of Holding «BMC», Zhlobin City, Gomel region, Belarus, 37, Promyshlennaya str. E-mail: texh.nic@bmz.gomel.by, mn.icm@bmz.gomel.by

The main parameters affecting the cobalt content in the brass coating are determined, the chemical composition of the coating and the cobalt content in the coating thickness are investigated. Cobalt was applied to the brass coating from a separate bath. The sequence of application is as follows: Cu+Zn+Co. Copper coating was applied only from the electrolyte of alkaline copper plating.

Keywords. Brass coating, modification, cobalt, diffusion, wire, electrolyte.

For citation: Muraveiko I. A., Demidov A. V. Modification of the brass coating by cobalt. Foundry production and metallurgy, 2018, vol. 91, no. 2, pp. 85–88.

Положительное влияние легирующих добавок на устойчивость латунированного металлокорда к коррозии, прочность и стабильность адгезионной связи металлокорд – резина можно объяснить следующим образом. Во-первых, в процессе вулканизации резинокордного композита образуются дополнительные реакционно-способные сульфиды, например, кобальта или никеля, активно участвующие в адгезионном взаимодействии. Во-вторых, ионы никеля и кобальта, внедряясь в слой оксида цинка, снижают его ионную проводимость, что приводит к уменьшению диффузии ионов меди и цинка в область контакта латуни с резиной и, следовательно, образованию рыхлых и малоактивных сульфидных пленок. В-третьих, легирующие добавки повышают стойкость латунного покрытия к селективной и псевдоселективной коррозии [1].

При действии корродирующей среды, т.е. воды, кислорода и хлоридов, на резинометаллокордный композит происходит начальная селективная коррозия, при которой ионизации подвергается более электрохимически отрицательный элемент, т.е. цинк. Образуется дефектный поверхностный слой, обогащенный более электроположительным элементом, т.е. медью. Далее следует равномерное растворение, при котором оба компонента латуни переходят в ионную форму со скоростями, пропорциональными их содержанию. И, наконец, по истечении определенного времени ионы более электроположительного элемента восстанавливаются на поверхности латуни, образуя новую фазу. Последняя стадия получила название псевдоселективной коррозии.

Введенные в состав латуни металлы с более электроположительным, чем у цинка, стандартным электродным потенциалом, например, кобальт, олово, свинец, в процессе воздействия корродирующей среды растворяются с меньшей скоростью, чем цинк. В результате этого происходит их накопление в по-

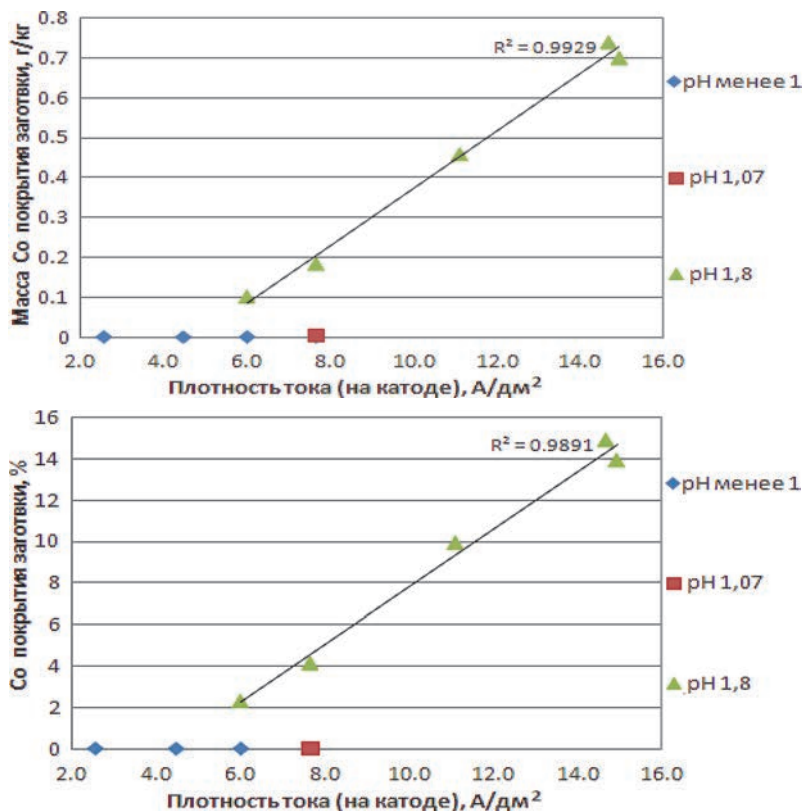


Рис. 1. Зависимость содержания кобальта в латунном покрытии заготовки от основных технологических параметров ванны кобальтирования

верхностном слое и стабилизация последнего. Кроме того, образующиеся при действии кислорода воздуха оксиды кобальта, никеля или олова затрудняют образование зародышей металлической меди при псевдоселективной коррозии.

В данной статье представлены результаты работы по модификации латунного покрытия кобальтом. Последовательность нанесения: Cu+Zn+Co. Медное покрытие наносили только из электролита щелочного меднения.

Для приготовления электролита кобальтирования использовали сульфат кобальта, сульфат натрия, сульфат алюминия, серную кислоту и для увеличения pH – щелочь (NaOH).

На рис. 1 показана степень влияния технологических параметров ванны кобальтирования на содержание кобальта в латунном покрытии.

Анализ проведенной работы показывает, что при величине $\text{pH} \approx 1$ кобальт на проволоке практически не осаждается (вероятно, из-за побочной реакции восстановления водорода). При одной и той же токовой нагрузке в 6 А содержание кобальта в покрытии увеличилось от 0,034% при нанесении из кислого раствора (pH раствора менее 1) до 4,17% при увеличении водородного показателя до 1,8.

После увеличения pH раствора до 1,8 наблюдалась практически линейная зависимость содержания кобальта в покрытии от заданной силы тока на ванну кобальтирования.

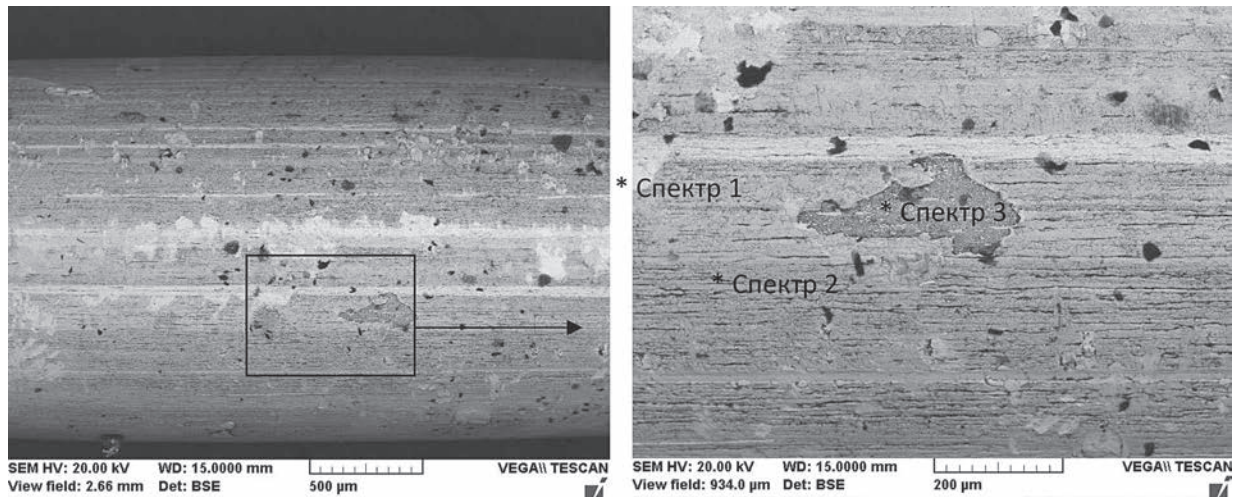
Нанесение кобальта из отдельной ванны кобальтирования позволяет легко управлять процессом осаждения (химическим составом) покрытия на проволоку: количество кобальта на проволоке при постоянной величине pH раствора зависит только от задаваемой силы тока на проволоку.

Внешний вид латунированной заготовки с содержанием кобальта в покрытии до 1,5% имел соломенный цвет и ничем не отличался от обычного латунного покрытия (Cu+Zn). С увеличением содержания кобальта цвет становился более темным и доходил до пятнистого «грязно-бурого».

На рис. 2, 3 приведены результаты исследования образцов поверхности латунированной заготовки на растровом электронном микроскопе с рентгеновским микроанализатором.

Для оценки полноты диффузии два образца заготовки с различным содержанием кобальта были исследованы на РЭМ с РМА.

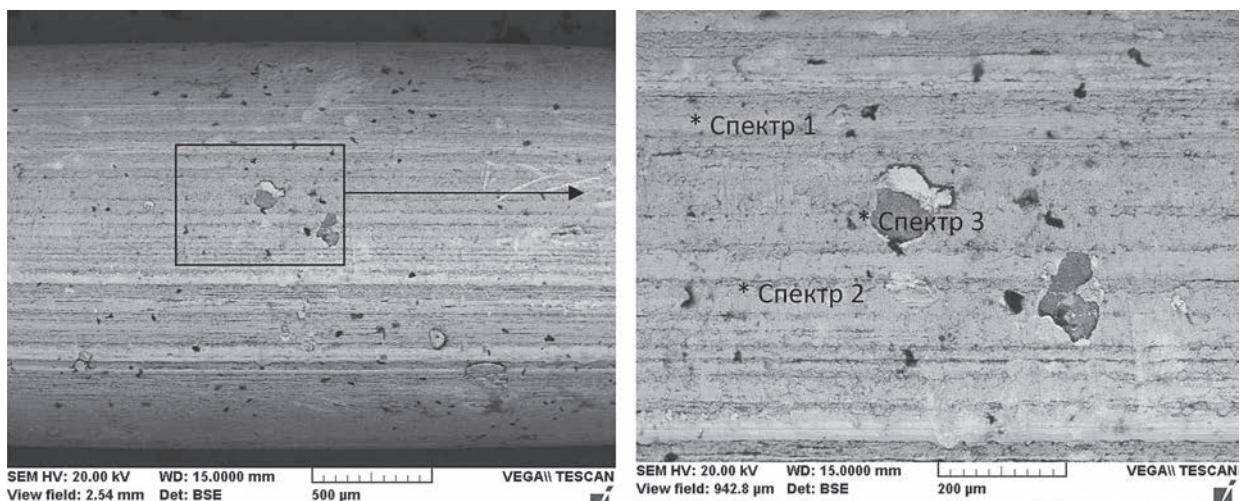
Исследование химического состава покрытия проводили при помощи растрового электронного микроскопа, оснащенного системой микроанализа, на поперечных шлифах заготовки в восьми точках по



Приблизительный химический состав покрытия, собранный с поверхности заготовки, вес. %

Название спек...	O	P	Fe	Co	Cu	Zn	Итого
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 1	7.08	1.29	3.72	35.98	32.08	19.84	100.00
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 2	8.28	1.20	4.29	22.18	42.57	21.49	100.00
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 3	5.99	2.16	56.50	0.00	24.42	10.94	100.00

Рис. 2 Результаты исследования на РЭМ с РМА поверхности латунированной заготовки диаметром 1,77 мм (сила тока на проволоку 9 А)



Приблизительный химический состав покрытия, собранный с поверхности заготовки, вес. %

Название спек...	O	P	Fe	Co	Cu	Zn	Итого
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 1	13.15	1.13	3.32	52.01	13.30	17.09	100.00
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 2	16.28	1.71	4.04	49.72	11.87	16.38	100.00
<input checked="" type="checkbox"/> Спектр 3	22.49	2.88	65.82	0.81	5.57	2.43	100.00

Рис. 3. Результаты исследования на РЭМ с РМА поверхности латунированной заготовки диаметром 1,77 мм (сила тока на проволоку 11,5 А)

периметру образца. Спектры собирали в трех точках по толщине покрытия: на границе покрытие–металл (г), в середине покрытия (с), у поверхности покрытия (п) и по всей толщине. Результаты анализа покрытия приведены в таблице.

Из таблицы видно, что основная масса кобальта находится у поверхности латунного покрытия. Так как соотношение Zn/Cu по толщине латунного покрытия изменяется незначительно, это свидетельствует о низкой диффузионной способности кобальта в латуни.

Подбор оптимальных режимов термодиффузии для достижения заданных характеристик должен производиться опытным путем в зависимости от дальнейшего назначения заготовки с модифицированным латунным покрытием.

Химический состав покрытия

Образец	Точка анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	Среднее
1	% Cu									
	г	77,4	63,5	67,4	62,8	63,7	61,8	61,5	63,7	65,2
	с	75,2	63,8	63,1	59,4	61,3	60,4	59,7	63,5	63,3
	п	75,5	60,7	60,3	57,7	59,1	59,7	58,8	63,9	61,9
	по толщине	77,0	61,6	63,4	60,4	60,9	61,0	60,8	63,2	63,5
	% Zn									
	г	22,6	36,5	32,6	37,1	36,2	40,3	38,5	36,2	35,0
	с	24,8	36,2	36,9	40,6	38,0	37,8	40,3	36,5	36,4
	п	24,5	30,9	36,8	37,8	34,5	38,1	37,5	35,2	34,4
	по толщине	23	35,9	35,7	38,3	36,8	37,8	38,1	36,2	35,2
	% Co									
	г	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	с	0	0	0	0	0,7	0,4	0	0	0,1
	п	0	8,4	2,8	4,5	6,4	1,5	3,7	0,9	3,5
по толщине	0	2,4	0,8	1,3	2,2	0,5	1,1	0,6	1,1	
Толщина покрытия, мкм		1,8	2,2	2,1	2,2	2,0	2,2	2,0	1,9	2,1
2	% Cu									
	г	70,4	68,2	70,7	67,3	63,8	64,9	63,2	66,4	66,9
	с	69,7	65,0	67,9	65,8	61,9	64,9	61,6	64,7	65,2
	п	61,7	54,2	53,3	43,4	35,2	13,6	34,2	20,4	40,0
	по толщине	66,0	63,1	64,7	60,6	56,3	54,8	59,6	57,8	60,4
	% Zn									
	г	29,6	31,0	29,3	32,7	35,7	35,0	36,9	33,2	32,9
	с	29,3	32,1	31,3	32,6	35,6	32,7	35,5	33,7	32,9
	п	25,9	27,2	26,1	24,2	20,5	7,2	20,9	12,1	20,5
	по толщине	25,8	30,1	27,9	31,7	32,1	27,0	31,3	28,6	29,3
	% Co									
	г	0	0,8	0	0	0,5	0	0	0,4	0,2
	с	0,9	2,9	0,9	1,6	2,6	2,4	2,9	1,6	2,0
	п	12,4	18,6	20,6	32,4	44,3	79,1	44,9	67,4	40,0
по толщине	5,4	6,9	7,4	8,7	11,6	18,2	9,2	13,6	10,1	
Толщина покрытия, мкм		2,4	2,7	2,9	2,4	1,9	2,4	2,1	2,6	2,4

ЛИТЕРАТУРА

1. Маршаков И. К., Пчельников А. П., Лосев В. В. // Электрохимия. 1983. Т. 19. Вып. 3.

REFERENCES

1. Marshakov I. K., Pchel'nikov A. P., Losev V. V. *Jelektrohimiya = Electrochemistry*, 1983, vol. 19, vyp. 3.