

УДК 669.58:621.793

*М. Г. ВАСЮК, И. М. ЖАРСКИЙ, Н. П. ИВАНОВА*

## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Получение блестящих коррозионностойких цинковых покрытий может быть достигнуто из различных электролитов, содержащих органические добавки, которые в большинстве случаев являются дефицитными, а электролиты требуют частой корректировки по добавкам [1].

В данной работе изучено электроосаждение цинковых покрытий из цинкатного электролита, не содержащего блескообразующих добавок, в импульсном режиме электролиза с использованием сверхвысоких амплитуд тока. Цинкатные электролиты менее токсичны, чем цианистые, являются низкоконцентрированными по ионам цинка, а цинковые покрытия из них обладают более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с покрытиями, получаемыми из кислых и цианистых электролитов [2]. Использование импульсного режима электролиза для осаждения цинковых покрытий из цинкатного электролита предполагало получение более коррозионностойких цинковых покрытий, как в случае использования импульсного тока для хлористоаммониевого электролита [3]. Ранее было показано, что в диапазоне плотностей тока в импульсе в пределах 30—100 А/дм<sup>2</sup>, времени импульса 0,2—1 мс, времени паузы 5 мс при температуре 18—20 °С получают блестящие цинковые покрытия при наличии в цинкатном электролите блескообразующей добавки Лимеда НБЦ. Полученные в таких режимах цинковые покрытия с последующим хромированием обладали повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с хромированными цинковыми покрытиями, полученными в стационарном режиме электролиза.

Роль блескообразователя может выполнять и импульсный ток, при длительной паузе которого происходит быстрое выравнивание концентрации разряжающихся ионов в приэлектродном пространстве. Следовательно, чем короче будет импульс, тем выше может быть амплитуда импульсного тока, изменением которой можно влиять на качество покрытия и скорость его нанесения [3].

Предварительная подготовка образцов из углеродистой стали состояла из обезжиривания и травления с уротропином. Для получения цинковых покрытий использовался цинкатный электролит состава (г/л): ZnO—15, NaOH—100. Электроосаждение проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором напряжений ПР-8. Постоянными параметрами являлись температура 18—20 °С и время импульса 0,5 мс, изменялись время паузы ( $t_n$ ) от 20 до 50 мс и плотность тока в импульсе ( $i_n$ ) в пределах 30—3000 А/дм<sup>2</sup>. При амплитуде импульсного тока 1800—2100 А/дм<sup>2</sup> получались светлые полублестящие цинковые покрытия. Соотношение анодной и катодной площадей составляло 50:1, анодная плотность тока не превышала 50 А/дм<sup>2</sup>. Образцы подвергались радужному хромированию (г/л): HNO<sub>3</sub>—4, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> × 10H<sub>2</sub>O—10, Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>—25.

Для оценки и сравнения коррозионной стойкости гальванических покрытий, полученных при различных условиях осаждения и имеющих схожий внешний вид, был использован метод контактных токов [4, 5]. Этот метод позволяет количественно определить коррозионную стойкость металлических покрытий по величине коррозионного тока ( $i_{кор}$ ), возникающего в двухэлектродной системе металл основы—металл покрытия при наличии коррозионной среды в порах покрытия. Измерение стационарных потенциалов стальной основы и двухэлектродной системы сталь—цинк, а также снятие поляризационных кривых осуществлялись с помощью потенциостата ПИ-50-1. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, коррозионной средой — 0,1 М раствор хлорида натрия. Снятие анодных поляризационных кривых в гальваностатическом режиме в интервале плотностей тока 1—60 мкА/см<sup>2</sup> выполнено на образцах с беспористым цинковым покрытием. Получение беспористого цинкового покрытия является необходимым условием для определения анодного поведения металла покрытия и достигается при толщинах 15—20 мкм с использованием импульсного тока. Для определения тока коррозии в системе сталь—цинк на анодную поляризационную кривую наносится стационарный ток элемента.

Коррозионные диаграммы двухэлектродной системы сталь—цинк показаны на рис. 1. Цинковые покрытия получены при одинаковой

Рис. 1. Коррозионные диаграммы в 0,1 М NaCl двухэлектродной системы сталь—цинк хромированный. Цинковые покрытия получены при следующих условиях: 1 —  $i_n = 2000$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_n = 0,5$  мс,  $t_n = 20$  мс; 2 —  $i_n = 2000$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_n = 0,5$  мс,  $t_n = 50$  мс

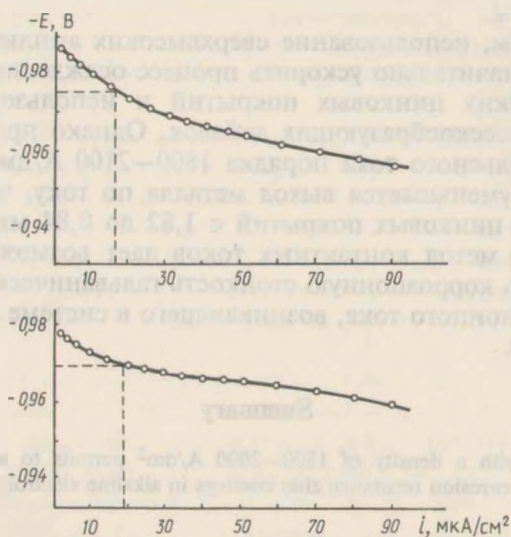
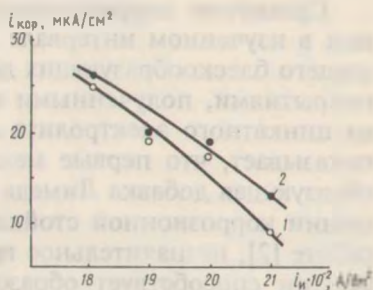


Рис. 2. Зависимость плотности тока коррозии ( $i_{кор}$ ) двухэлектродной системы сталь—цинк хромированный от плотности тока в импульсе ( $i_n$ ). Цинковые покрытия толщиной 9 мкм получены при следующих условиях: 1 —  $t_n = 0,5$  мс,  $t_n = 20$  мс; 2 —  $t_n = 0,5$  мс,  $t_n = 50$  мс

плотности тока  $2000 \text{ А/дм}^2$  и различной длительности паузы, с уменьшением которой с 50 до 20 мс коррозионный ток системы снижается. На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость коррозионной стойкости цинковых покрытий от плотности тока в импульсе, с увеличением которой ток коррозии системы плавно уменьшается.

В таблице даны условия получения светлых полублестящих цинковых покрытий и ток коррозии в системе сталь—цинк хроматированный.

Условия осаждения и коррозионная стойкость хроматированных цинковых покрытий на стали. Толщина покрытия 9 мкм, время импульса 0,5 мс

Плотность тока в импульсе, $\text{А/дм}^2$	Время паузы, мс	Катодный выход по току $\text{ВТ}_k$ , %	Скорость осаждения, мкм/мин	Ток коррозии, $\text{мкА/см}^2$
1800	20	17,1	2,14	25
1800	50	35,9	1,82	26
1900	20	25,1	3,31	19
1900	50	24,3	1,30	20
2000	20	7,8	1,08	17
2000	50	23,3	1,31	19
2100	20	7,4	1,08	9
2100	50	14,1	0,84	13

Сравнение коррозионной стойкости цинковых покрытий, полученных в изученном интервале плотностей тока из электролита, не содержащего блескообразующих добавок ( $i_{\text{кор}} = 9\text{—}25 \text{ мкА/см}^2$ ), с цинковыми покрытиями, полученными в интервале плотностей тока  $30\text{—}100 \text{ А/дм}^2$  из цинкатного электролита с Лимедой НБЦ-К ( $i_{\text{кор}} = 3\text{—}10 \text{ мкА/см}^2$ ), показывает, что первые менее коррозионностойкие. Вероятно, блескообразующая добавка Лимеда НБЦ-К играет определенную роль в повышении коррозионной стойкости цинковых покрытий. Как отмечается в работе [2], незначительное присутствие Лимеды НБЦ-К в цинковом покрытии способствует образованию при последующем хроматировании покрытий хроморганических соединений, которые ингибируют коррозионные процессы.

Таким образом, использование сверхвысоких амплитуд импульсного тока позволяет значительно ускорить процесс осаждения полублестящих коррозионностойких цинковых покрытий и использовать цинкатный электролит без блескообразующих добавок. Однако при использовании плотностей импульсного тока порядка  $1800\text{—}2100 \text{ А/дм}^2$  с увеличением амплитуды тока уменьшается выход металла по току, что снижает скорость осаждения цинковых покрытий с 1,82 до 0,84 мкм/мин. Используемый в работе метод контактных токов дает возможность количественно определить коррозионную стойкость гальванических покрытий по величине коррозионного тока, возникающего в системе металл основы—металл покрытия.

### Summary

Pulsing current with a density of  $1800\text{—}2000 \text{ А/дм}^2$  permits to accelerate substantially deposition process of corrosion resistance zinc coatings in alkaline electrolyte without brightener.

### Литература

1. Баранов А. Н., Миронов А. В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1994. Т. 3, № 5—6. С. 29—30.



2. Окулов В. В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. Т. 2, № 4. С. 19—22.

3. Костин Н. А., Кублановский В. С., Заблудовский В. А. Импульсный электролиз. Киев, 1989.

4. Розенфельд И. Л., Фролова Л. В. // Коррозия и защита металлов. 1970. С. 97—101.

5. Розенфельд И. Л., Фролова Л. В. // Завод. лаб. 1969. Т. 35, № 11. С. 1359—1363.

*Белорусский государственный технологический  
университет*

*Поступила в редакцию  
20.05.97*