

УДК 669.58:621.793

Э.Г. Чернецкая., Н.П.Иванова, И.М. Жарский (БГТУ, г.Минск)

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА ЦИНК-МАРГАНЕЦ

Вопросам повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий в последнее время уделяется повышенное внимание со стороны разработчиков и потребителей процессов цинкования, в частности, в автомобильной промышленности, машино- и приборостроении.

Одним из способов повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий является их легирование такими металлами, как никель, марганец, молибден, вольфрам, олово, железо [1,2]. Наряду с повышением коррозионной стойкости покрытий, легирование позволяет также улучшить их декоративный вид. Легированные цинковые покрытия представляют интерес для предприятий республики Беларусь, что связано с их возможным использованием в качестве коррозионно-стойких защитно-декоративных покрытий вместо цинковых и дорогостоящих никелевых покрытий.

Целью данной работы являлось получение сплава цинк-марганец в импульсном и стационарном режиме осаждения и определение коррозионной стойкости полученных покрытий. Использование нестационарных режимов электролиза, в том числе и импульсного, позволяет получать блестящие покрытия с высокой коррозионной стойкостью [3,4], а при осаждении сплавов – регулировать состав и изменять физико-механические и химические свойства покрытий [2].

Для получения покрытия сплавом цинк-марганец использовали аммиакатный электролит следующего состава (г/л): ZnO 15; NH<sub>4</sub>Cl 250; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 20; MnSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 40. Данный электролит характеризуется высокой рассеивающей способностью (≈60%), хорошей стабильностью.

Предварительная подготовка катодов из углеродистой стали состояла из обезжиривания в щелочном растворе при нагревании и травления в солянокислом растворе. В качестве анодов при получении покрытий использовали цинк.

Кинетику осаждения сплава изучали при постоянной температуре (18–20°C) в стационарном режиме электролиза при плотностях катодного тока 1–3,5 А/дм<sup>2</sup> и в импульсном режиме электролиза, параметры которого находились в следующих пределах: плотность тока в импульсе 10–35 А/дм<sup>2</sup>, длительность импульса 0,5–5 мс, длительность паузы 20 мс.

Для осуществления импульсного режима электролиза и снятия поляризационных кривых использовали потенциостат ПИ-50-1 с программатором задающих напряжений ПР-8.

Пассивацию образцов с покрытием Zn-Mn проводили в растворе молибденовой пассивации состава (г/л):  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  4,5;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  15;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  7;5. Время обработки 120 с.

При плотностях тока в импульсе 15–35 А/дм<sup>2</sup>, продолжительности импульса 5 мс и продолжительности паузы 20 мс при постоянном перемешивании получают светлые блестящие покрытия с желтоватым или слегка радужным оттенком.

Катодный выход по току получения сплава находится в пределах 86–97% как в стационарном, так и в импульсном режимах. Анодный выход по току близок к 100% при соотношении анодной и катодной площадей 2,3:1, соответственно. Выход по току в импульсном режиме осаждения в меньшей степени зависит от плотности тока, чем в стационарном режиме. При средних плотностях тока 3–6 А/дм<sup>2</sup> выход по току уменьшается достаточно равномерно с 96,5 до 92%, а при средней плотности тока 6,5 А/дм<sup>2</sup> резко падает до 86%. При этом на покрытии наблюдается потемнение и вертикальные полосы по краям покрытия, что, вероятно, можно объяснить увеличением скорости выделения водорода.

Для всех образцов, осажденных в импульсном и стационарном режимах электролиза, проводился анализ на содержание марганца фотоколориметрированием раствора, полученного при растворении сплава в растворе азотной кислоты [5]. Содержание марганца в сплаве увеличивается с увеличением плотности тока. В импульсном режиме осаждения содержание марганца изменяется с 7 до 15%, в стационарном режиме электролиза – с 4 до 12%. Увеличение содержания марганца с возрастанием плотности тока можно объяснить тем, что для марганца, который разряжается при меньшей поляризации, чем цинк, парциальный ток осаждения увеличивается в большей степени, чем парциальный ток осаждения цинка.

Для сравнения коррозионной стойкости покрытий, осажденных в импульсном ( $i_n=20$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_n=5$  мс,  $t_p=20$  мс,  $\delta=7$  мкм,  $w_{\text{Mn}}=9\%$ ) и стационарном ( $i=2$  А/дм<sup>2</sup>,  $\delta=7$  мкм,  $w_{\text{Mn}}=7\%$ ) режимах электролиза без и с последующим пассивированием, были проведены длительные коррозионные испытания методом погружения в 3% раствор NaCl, а также электрохимические исследования с определением тока коррозии системы металл основы – металл покрытия [6].

Образцы, полученные в импульсном режиме, являются более коррозионно-стойкими, так как импульсный ток с большим амплитудным значением позволяет получать более компактные, мелкокристаллические, а, следовательно, и более коррозионно-стойкие покрытия [7]. После 240-часовой выдержки образцов в 3 % растворе NaCl весовой показатель коррозии для импульсно осажденных покрытий с последующей пассивацией и без пассивации находится в пределах  $(10-14)\cdot 10^{-7}$  кг/м<sup>2</sup>·ч. Ток коррозии системы сталь-сплав Zn-Mn (для образца, полученного в импульсном режиме при  $i_n=20$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_n=5$  мс,  $t_p=20$  мс) составляет 15 мкА/см<sup>2</sup>.

Исследование пористости образцов, проведенное методом анодной поляризации [8] показало, что образцы, полученные в импульсном режиме, при толщине покрытия 7 мкм являются беспористыми.

Для сравнения импульсного и стационарного режимов электролиза были сняты поляризационные кривые осаждения сплава и цинка. Для осаждения сплава с увеличением длительности импульсов от 0,5 до 5 мс поляризация электрода увеличивается и приближается к величине поляризации при постоянном токе. Таким образом, при более длительных импульсах получают более гладкие и мелкокристаллические осадки. Поляризационные кривые осаждения сплава находятся в более электроотрицательной области по сравнению с осаждением цинка, что свидетельствует об увеличении поляризации при получении сплава и способствует возрастанию содержания в катодном осадке марганца, который является более электроотрицательным металлом.

Таким образом использование импульсного электролиза позволяет получать коррозионно-стойкие защитно-декоративные покрытия сплавом Zn-Mn с содержанием марганца 7–15% без последующей пассивации с использованием аммиакатного электролита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Изучение особенностей защитного действия покрытий сплавом Zn-Mn./ Ф.И.Данилов, С.А.Панасенко, Д.А.Сухомлин.// Гальванотехника и обработка поверхности.– 1992.–Т.1, №3–4. – С.36–39.
2. Электроосаждение сплавов Zn-Mn в импульсном режиме. / Ф.И.Данилов, В.В.Герасимов, Д.А.Сухомлин // Электрохимия.–2001.– Т.32, №3.–С.353–355.
3. Электроосаждение цинковых покрытий в импульсном режиме электролиза./М.Г.Васюк, И.М.Жарский, Н.П.Иванова.// Весці нац. акадэміі навук Беларусі.– 1998.–сер.хім.навук, №1. – С.106–108.
4. Электроосаждение коррозионно-стойких никелевых покрытий в импульсном режиме электролиза./ Н.П.Иванова, М.С.Капица, И.М.Жарский.// Весці нац. акадэміі навук Беларусі.– 1998.–сер.хім.навук, №2. – С.21–24.
5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.– М.:Химия,1970.–244 с.
6. Ковенский И.М., Поветкин В.В. Металловедение покрытий. – М.: СП Интернет Инжиниринг, 1999. – 296с.
7. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1996.–207 с.
8. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Методы испытаний электролитических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1977. – 88с.