

УДК 544.654.2

Студ. В.А. Корнева, студ. М.Н. Делаков
Науч. рук.: асс. И.В. Антихович
(кафедра химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Ежегодно около 4 млн. тонн цинка (почти половина годового мирового потребления) расходуется для защиты стали от коррозии вследствие того, что цинк ($E_0 = -0,76$ В) является анодным покрытием по отношению к стальной ($E_0 = -0,44$ В) подложке. В настоящее время на гальваническом производстве для электрохимического осаждения цинка используется ряд электролитов: кислые, слабокислые, щелочные. Каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки [1].

Особое место в ряду комплексных электролитов цинкования занимают щелочные цинкатные электролиты. Они просты по составу и состоят из двух основных компонентов: оксида цинка и щелочи. Позволяют получить качественные цинковые покрытия при комнатной температуре в области плотностей тока до 4 А/дм².

Применение импульсного электролиза в ряде случаев позволяет расширить диапазон допустимых плотностей тока, и повлиять на качество покрытия и его свойства [2].

Целью работы явилось изучение коррозионной стойкости цинковых покрытий, полученных из цинкатных электролитов при импульсном режиме электролиза.

Объектом исследования явилась углеродистая сталь марки сталь 3 с нанесенным цинковым покрытием толщиной 9 мкм. Для пассивации цинка использовали состав, г/л: Cr(NO₃)₃ – 15, NaNO₃ – 10, HCOOH – 10, рН – 2, время пассивации 1 мин.

Электролиз осуществляли в стационарном режиме на источнике питания Б5-78/7, в импульсном режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Время импульса τ 1; 10 мс, время паузы τ 0,5; 5 мс, скважность 67%. Снятие коррозионных кривых и фиксирование потенциала во времени осуществляли на потенциостате РС-Pro M в стандартной трехэлектродной ячейке в 3% растворе NaCl. Потенциалы пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Токи коррозии находили на пересечении катодной и анодной ветвей поляризационных кривых при поляризации более ± 10 мВ. Ре-

сурсные испытания осуществляли окунанием в 3% раствор NaCl в течение 10 суток, скорость коррозии K определяли по формуле:

$$K = (m - m_0) / S \cdot \tau,$$

где τ – время.

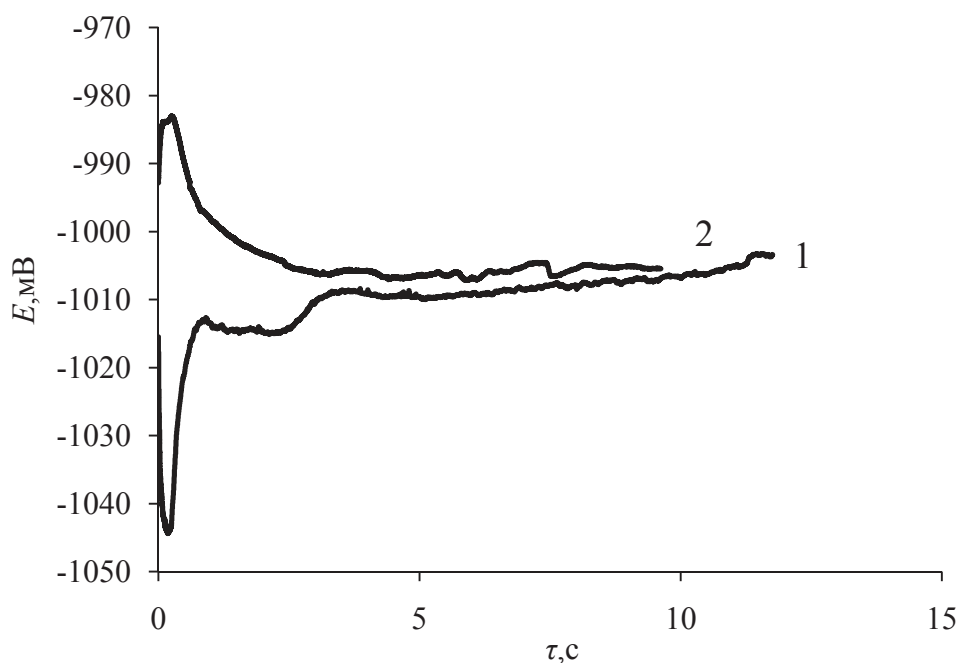
Ускоренные коррозионные испытания проводили в камере солевого тумана ascott S120/450/1000/2000iP. Каждое измерение проводилось не менее 3-х раз.

Данные о выходе по току при различных плотностях тока и режимах электролиза представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Зависимость выхода по току от плотности тока и режима электролиза

i, А/дм ²	ВТ, %			
	стационарный	$\tau_{н}/\tau_{п}$, мс		
		1/0,5	5/2	10/5
3	63	57	63	□
5	52	55	49	40
10	48	28	31	32
15	35	□	□	8

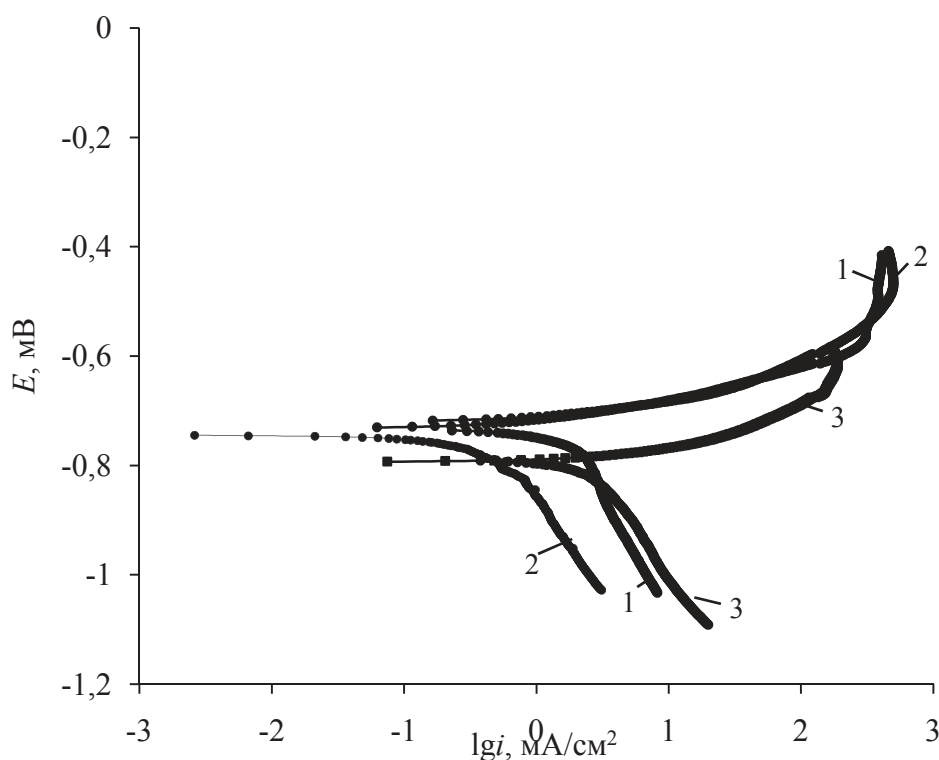
Зависимость потенциала цинкового электрода в 3% NaCl от времени представлена на рисунке 1.



1 – $\tau_{н}=1$ мс, $\tau_{п}=0,5$ мс; 2 – $\tau_{н}=10$ мс, $\tau_{п}=5$ мс

Рисунок 1 – Зависимость потенциала цинкового электрода от времени

Из представленных на рисунке 1 зависимостей видно, что в начальный момент времени на образце, полученном при $\tau_{\text{и}}=1$ мс наблюдается активное растворение, потенциал сдвигается в электроотрицательную область до -1040 мВ. На образце, полученном при $\tau_{\text{и}}=10$ мс напротив наблюдается переход в пассивное состояние. При достижении (2,8 ч) значения бестокового потенциала составило -1008 мВ.



1 – $\tau_{\text{и}}=1$ мс, $\tau_{\text{п}}=0,5$ мс; 2 – $\tau_{\text{и}}=10$ мс, $\tau_{\text{п}}=5$ мс; 3 – стационарный режим
Рисунок 2 – Поляризационные кривые цинкового электролита в 3% NaCl

При уменьшении времени импульса от 10 мс до 1 мс уменьшается плотность тока коррозии в 3,5 раза от $0,28 \text{ мА/см}^2$ до $0,08 \text{ мА/см}^2$.

Основные коррозионные характеристики цинкового электрода, полученные в 3% растворе NaCl представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Коррозионные характеристики цинкового электрода
в 3% растворе NaCl

	1	2	3
b_a	0,025	0,026	0,023
a_a	-0,71	-0,72	-0,79
$i_{\text{корр}}, \text{ А/см}^2$	0,28	0,08	0,99

Коэффициент в уравнении Тафеля, рассчитанный из зависимости $E - \lg i$ имеет значения $\sim 0,025 \text{ В}$.

Значение скорости коррозии, измеренное при помощи ресурсных испытаний составило $0,11 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ для цинкового покрытия, полученного при времени импульса 1 мс и $0,39$ для покрытия при времени импульса 10 мс .

Испытания цинкового покрытия в камере солевого тумана показали, что очаги «белой» коррозии появляются после 7 часов выдерживания образцов в 5% растворе NaCl , при этом более коррозионностойким является покрытие, полученное при меньшей длительности импульса.

Выводы:

1. Применение импульсного электролиза позволило увеличить допустимую рабочую плотность тока до $10 \text{ А}/\text{дм}^2$.
2. Согласно данным полученным по поляризационным кривым применение импульсного электролиза позволило увеличить коррозионную стойкость цинкового покрытия на порядок по сравнению с покрытием, полученным при стационарном режиме.
3. Ресурсные испытания и данные, полученные в камере солевого тумана показывают, что уменьшение времени импульса увеличивает коррозионную стойкость покрытия.
4. Оптимальный режим электролиза получения коррозионностойкого цинкового покрытия: плотность тока $10 \text{ А}/\text{дм}^2$, время импульса 1 мс , время паузы $0,5 \text{ мс}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окулов, В.В. Цинкование. Техника и технология / В.В. Окулов; под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – М: Глобус, 2008. – 252 с.
2. Костин Н.А. Импульсный электролиз: монография / Н.А. Костин, В.С. Кублановский, А.В. Заблудовский. – Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.
3. Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий: Учеб. Для средних специальных учебных заведений / М.А. Дасоян, И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова. – Л.: Мишиностроение. Ленингр. отд-ение, 1989. – 391 с.: ил.
4. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с., ил.