

УДК 669*58:621.793

Н.П. Иванова, ст. преподаватель; Е.И. Мельниченко, студентка;
И.М. Жарский, профессор

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА В ПРОЦЕССЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЦИНКОВАНИЯ

Process of electrodeposition of Zn-coatings in pulsing current has been studied. Pulsing current with a density 30-100 A/dm², pulsing time 0,5-1 msec and off time 5 msec allows to obtain corrosion resistance coatings from ammoniacal-chloride electrolyte with brightener. The pulse electrolysis with a density 20 A/dm², pulsing time 1 msec and off time 5 msec enables to increase the rate of zinc extraction from dilute electrolyte as compared with the rate of deposition by direct current.

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от атмосферной коррозии стальных деталей машин, крепежа, фурнитуры и придания им декоративного вида. В промышленной загрязненной атмосфере цинковые покрытия должны иметь повышенную коррозионную стойкость, для этого их обрабатывают специальными пассивирующими растворами, а сами покрытия легируют никелем, железом либо кобальтом в процессе их электроосаждения. Немалые резервы повышения коррозионной стойкости металлических покрытий заложены в использовании нестационарных режимов электролиза, применение которых позволяет осаждать беспористые покрытия и изменять морфологию осадка с получением более плотной, твердой и прочной структуры, что может сэкономить дефицитные металлы за счет уменьшения толщины осадков при сохранении или улучшении необходимых защитных свойств [1,2]. Нестационарный электролиз с использованием высоких амплитудных плотностей тока предоставляет возможность управления скоростями осаждения металлов, что может ускорить их извлечение из разбавленных растворов, например из промывных вод гальванических производств [3].

Цель данной работы заключалась в исследовании процесса импульсного электролиза для получения коррозионностойких цинковых покрытий и извлечения цинка из разбавленного раствора, моделирующего промывные воды ванны непроточной промывки.

Методика эксперимента

Предварительная подготовка образцов из углеродистой стали состояла из щелочного обезжиривания и активирования в растворе соляной кислоты (200 г/л). Для получения цинковых покрытий использовался аммиакатно-хлоридный электролит состава (г/л): ZnCl₂-80; NH₄Cl-200; H₃BO₃-20; ЛГ-1-50; ЛГ-2-5; pH=4,5-5,8. Данный электролит характеризуется высокой рассеивающей способностью (≈ 68%), стабильностью, высоким выходом по току (92-95% при постоянной плотности тока 0,5-2 А/дм²) и позволяет получать на изделиях сложной формы блестящие цинковые покрытия, которые допускают пайку с канифольным флюсом.

Извлечение цинка проводили из разбавленного в 10 раз аммиакатно-хлоридного электролита объемом 100 мл с использованием сетчатого титанового катода с геометрической поверхностью 6 см² и диоксид свинцового анода. Концентрацию ионов цинка в электролите определяли методом химического анализа в присутствии индикатора хрома темно-синего [4].

Кинетику осаждения и извлечения цинка изучали при постоянной температуре (20-22° С) в стационарном режиме электролиза при плотности катодного тока 1,5 А/дм²

и в импульсном режиме электролиза, параметры которого находились в следующих пределах: плотность тока в импульсе 30-100 А/дм²; длительность импульса 0,5-1 мс, длительность паузы 5 мс. Импульсный режим электролиза задавали с помощью потенциостата ПИ-50-1 и программатора напряжения ПР-8. Сравнение свойств цинковых покрытий, полученных при различных условиях, проводили на образцах с толщиной осадка 7 мкм.

Пористость цинковых покрытий оценивали по количеству очагов коррозии на 1 см² поверхности образца после его анодной обработки при напряжении 4 В в течение 5 минут в растворе (г/л): K₃[Fe(CN)₆]·3H₂O-40; Na₂SO₄-2 [5]. Катодный и анодный выходы по току и среднюю толщину покрытий определяли весовым методом, блеск цинковых покрытий оценивали визуально. Коррозионную стойкость цинковых покрытий оценивали величиной коррозионного тока, определяемого снятием поляризационных кривых, и скоростью растворения покрытий в 3%-ном растворе NaCl, рассчитываемую гравиметрическим методом.

Экспериментальные результаты

При плотностях тока в импульсе 30-100 А/дм², времени импульса 0,5 мс и времени паузы 5 мс получают светлые блестящие цинковые покрытия, являющиеся беспористыми уже при толщинах 1 мкм. Катодный выход по току находится в пределах 68-97% и незначительно зависит от плотности тока в импульсе при изменении его до 90 А/дм² (рис. 1, кривая 1). При плотности тока более 90 А/дм² происходит резкое снижение катодного выхода по току и наблюдается рост дендритов по краям электрода, что, вероятно, можно объяснить достижением предельного диффузионного тока по разряжающимся ионам и увеличением скорости выделения водорода. Анодный выход по току в импульсном режиме электролиза близок к 100% при соотношении анодной и катодной площади 8:1 соответственно.

Наименьший ток коррозии 1,35 мкА/см², определяемый пересечением тафелевских прямолинейных участков катодной и анодной поляризационных кривых, наблюдается для цинковых покрытий, полученных при плотностях тока в импульсе 80 А/дм² (рис. 1, кривая 2). Это в 2,4 раза меньше тока коррозии беспористого цинкового покрытия, полученного при постоянной плотности тока 1,5 А/дм². Скорость растворения цинковых покрытий, полученных в импульсном режиме, в 2-5 раз ниже скорости растворения цинкового покрытия, полученного при постоянном токе, и сопоставима со скоростью растворения цинкового покрытия, прошедшего пассивирование в растворе голубого хроматирования (таблица).

Импульсный электролиз позволяет заметно повысить скорость извлечения цинка из разбавленного аммиакатно-хлоридного электролита с исходной концентрацией 4,7 г/л при сравнении со стационарным режимом. Зависимость концентрации цинка в растворе от времени электролиза при средней плотности тока в импульсном электролизе 3,3 А/дм² представлена на рисунке 2. При плотности тока в импульсе 20 А/дм², времени импульса 1 мс и времени паузы 5 мс концентрация цинка снижалась примерно в 9 раз, тогда как при стационарном электролизе за то же время содержание цинка уменьшилось только в 5 раз.

Полученные данные подтверждают различное влияние импульсного тока на процессы, скорость которых ограничивается массопереносом или переносом заряда, в результате которого происходит перераспределение суммарного тока между парциальными токами выделения металла и водорода. При этом доля суммарного тока, идущего

на процесс с диффузионным контролем, возрастает и увеличивается скорость извлечения металла.

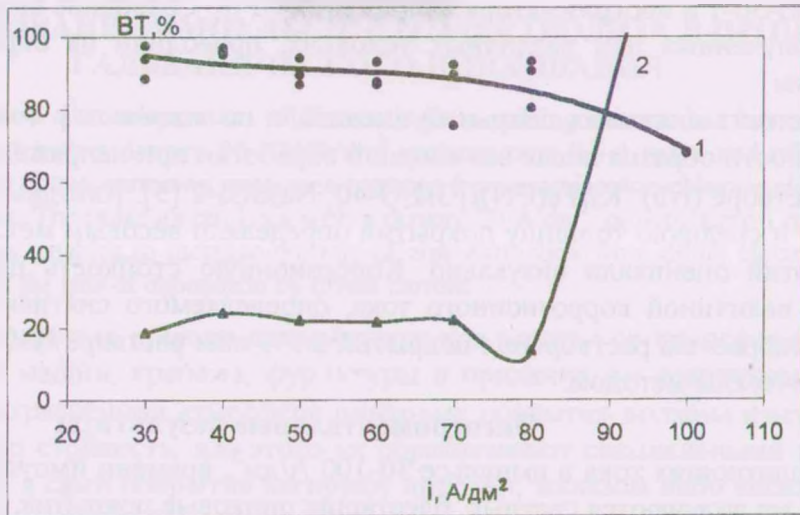


Рис. 1. Зависимость катодного выхода по току (Вт, кривая 1) и скорости коррозии ($i_{кор}$, кривая 2) цинковых покрытий от плотности тока в импульсе.

Таблица.

Свойства цинковых покрытий

Измеряемые параметры	Zn $i_n=60\text{А/дм}^2$	Zn _{хроматир} $i_n=60\text{А/дм}^2$	Zn $i_{стац}=1,5\text{А/дм}^2$	Zn _{хроматир} $i_{стац}=1,5\text{А/дм}^2$
Ток коррозии в 3% NaCl, мкА/см ²	2,14	-	3,23	-
Скорость растворения в 3% NaCl, мкг/(см ² ·ч)	11,8	26,4	43,1	30,6

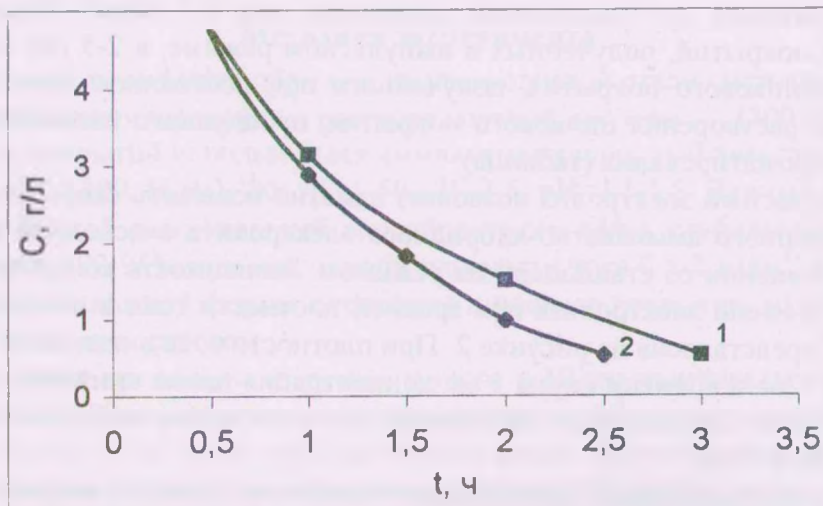


Рис. 2. Зависимость концентрации цинка в растворе от времени электролиза: 1 – стационарный электролиз, 2 – импульсный электролиз.

Таким образом, использование импульсных режимов электролиза позволяет получать цинковые покрытия с повышенной по сравнению со стационарным током коррозионной стойкостью и ускоряет процесс извлечения цинка из разбавленных растворов, что может быть использовано в процессах регенерации и очистки промывных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка, 1989.-168с.
2. Костин Н.А. Принципы оценки параметров импульсного тока при электроосаждении металлов //Электрохимия. 1991. Т.26, №1.-С.605-612.
3. Борисова Т.Ф., Кичигин В.И. Извлечение металлов из разбавленных растворов при импульсном электролизе //Гальванотехника и обработка поверхности. 2000. Т.VIII, №1.-С.43-47.
4. Жендарева О.Г., Мухина З.С. Анализ гальванических ванн. М.: Химия, 1970.-280с.
5. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Методы испытаний электролитических покрытий. Л.: Машиностроение, 1977.-88с.

УДК 546.814+539.23

Н.Я. Шишкин, доцент; Л.А. Башкиров, профессор; И.М. Жарский, профессор;
В.А. Черкасов, аспирант; Д.В. Косов, студент; О.А. Чеботарь, ассистент

ОКИСЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ВОЛЬФРАМА, МЕДИ, ОЛОВА НА ВОЗДУХЕ

Kinetic equation was derived from Vagner imagination for thin metal films oxidation. The kinetic of tungsten based thin films oxidation was investigated by the resistance in situ measurement.

Типичная гетерогенная реакция с участием твердой фазы – реакция окисления – протекает в несколько стадий, первая из которых (если процесс проводят с поверхностно чистым металлом или сплавом) – хемосорбция окислителя на поверхности металла (стадия А). Далее довольно быстро заканчивающаяся реакция хемосорбированного окислителя с верхними слоями металла (стадия Б), затем окисление через тонкую пленку – стадия В (понятие тонкости для пленки зависит от ее свойств и обычно лежит в диапазоне до 100 нм, внутри которого также различают «очень тонкие» и просто «тонкие» пленки). После образования значительного слоя окисла (мы, вероятно, далее для конкретики будем подразумевать кислород как типичный окислитель, хотя изложенное также хорошо должно отражать и взаимодействие с другими окислителями) начинается самая медленная стадия окисления с переносом частиц через пленку, но самая «весомая» в смысле привеса массы оксида (стадия Г). В любом случае, кроме самого быстрого (стадия Б), кинетика процесса определяется переносом через пленку или окалину (так называют слои толщиной более 100 нм) частиц: ионов окислителя, ионов металла, электронов и дырок. Причем в случае тонких пленок бывают ситуации, когда лимитирующим процессом является перенос электронов (!), а не ионов, что приводит к своеобразной кинетике окисления. Соединения, которые образуются на поверхности в результате окисления, часто не похожи на образующиеся в объеме. Так, окисление никеля на поверхности Al_2O_3 приводит к образованию Ni_2O_3 , а на поверхности TiO_2 – соединения NiO_2 .