

THE INFLUENCE OF COMPOSITION OF ELECTROLYTE AND REGIME OF ELECTROLYSES ON THE FORMATION OF ZINC COATING

Yevtushenko M. P., Makyeyeva I. S.

Kiev National University of Technologies and Design, Kyiv, str. Nemirovich-Danchenko, 2, 01011

A comparative characterization of electrolytes for zinc coating by electrolysis was performed. The map of technological process of electrodeposition of a zinc covering is offered. It has been shown that zincate electrolytes are the most effective for this process. The use of shiny additives and surfactants improves the process. The use of pulsed electrolysis mode leads to the formation of nanocrystalline coating.

Keywords: electrolyte, corrosion protection, electrolysis regime.

ВПЛИВ СКЛАДУ ЕЛЕКТРОЛІТУ ТА РЕЖИМУ ЕЛЕКТРОЛІЗУ НА ФОРМУВАННЯ ЦИНКОВОГО ПОКРИТТЯ

Євтушенко М. П., Макеєва І. С.

Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, вул. Немировича-Данченка, 2, 01011

Проведена порівняльна характеристика електролітів для нанесення цинкового покриття електролізом. Пропонована карта технологічного процесу цинкування. Показано, що найбільш ефективними для такого процесу є цинкатні електроліти, які при застосуванні блискоутворюючих добавок та ПАР покращують процес. Застосування імпульсного режиму електролізу приводить до формування нанокристалічного покриття.

Ключові слова: електроліт, корозійний захист, електролізний режим.

Нанесення цинкового покриття електрохімічним методом має широке поширення в промисловості для захисту сталевих виробів від корозії. Електролітичне цинкове покриття відрізняється значно меншою крихкістю, більшою пластичністю та гарним зчепленням з основним металом, ніж покриття цинком, що наносяться іншими способами. Електрохімічний спосіб дозволяє точно регулювати кількість цинку, яка наноситься на поверхню та отримувати на виробках нескладної конфігурації рівномірні покриття. Висока ступінь чистоти нанесеного металу, хімічна та механічна стійкість цинкового

покриття електролізом робить цей процес практично незамінним і детальне його дослідження є актуальним.

Постановка завдання

Основними факторами впливу на формування осадів є склад електроліту та режим електролізу (густина струму, ультразвук, імпульс та ін.). Завдання полягає в дослідженні впливу цих факторів на властивості цинкування радіотехнічних деталей зі сталі марки Ст3. По складності конфігурації деталі відносяться до другої групи (кріплення, рельєфні і штамповані деталі, що не мають порожнин, у яких може затримуватися електроліт). Умови експлуатації відносять до легких, так як вони використовуються в приміщеннях з нормальною температурою та вологою.

Результати досліджень

Для цинкування використовуються електроліти як на основі простих гідратованих іонів цинку, так і комплексних іонів [1]. До електролітів на основі простих гідратованих іонів цинку відносять сульфатні, борфторидні, хлоридні електроліти.

Сульфатні кислі електроліти прості за складом, стабільні в роботі, не вимагають спеціальної вентиляції і підігрівання. Вихід за струмом в цих електролітах становить 96 - 98 %. Осади мають порівняно грубокристалічну структуру, їх розсіювальна здатність низька, тому в сульфатних електролітах покривають лише деталі простої форми.

З борфторидних електролітів цинк осаджується при високих густинах струму. З них отримують задовільні покриття на чавуні. Розсіювальна здатність борфторидного електроліту низька, як у сульфатного електроліту.

Хлоридний електроліт використовують для покриття деталей з середнім рельєфом. Розсіювальна здатність цього електроліту вище, ніж у сульфатного. Покриття в цьому електроліті отримують напівблискучими.

Серед комплексних електролітів цинкування найбільш поширені ціаністі, пірофосфатні, цинкатні.

В ціаністих електролітах отримують дрібнокристалічні, рівномірні за товщиною плівки осаду цинку. Їх використання потребує індивідуальної вентиляції, спеціальних заходів щодо скидання та знешкодження стічних вод, в яких промиваються деталі після покриття цинком, і особливої обережності в експлуатації. Розсіювальна здатність ціаністих електролітів висока, вона залежить від складу електроліту та режиму електролізу. Вона різко зростає з ростом концентрації вільного ціаністого натрію. З ростом концентрації цинку і підвищення температури розсіювальна здатність зменшується.

Аміакатні електроліти цинкування за величиною поляризації при виділенні цинку ненабагато перевищують кислі електроліти, але поступаються лужним і ціаністим електролітам. Тому їх рекомендують для осадження цинкових покриттів на деталі 1-ї і 2-ї груп складності.

Полілігандний електроліт цинкування є альтернативою ціаністому електроліту. Покриття блискуче, дрібнокристалічне. Електроліт стабільний в експлуатації, нетоксичний, але є труднощі з придбанням пірофосфату калію, який на Україні не виготовляється.

У лужному електроліті цинкування без добавок ПАР компактні цинкові осадки не відновлюються, утворюються губчасті покриття навіть при густині струму набагато менших граничної густини. При введенні в електроліт невеликої кількості солей Sn, Pb, Sb, As покриття стають компактними, але в вузькому інтервалі густин струму.

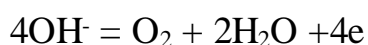
Більш придатним для покриття деталей є цинкатний електроліт цинкування з добавками НБЦ-О і НБЦ-К [2]. Цей електроліт не містить шкідливих речовин. Електроліт цинкування має високу розсіювальну здатність, стабільний у роботі, забезпечує осадження високоякісного покриття.

При роботі цинкатного електроліту перебігають такі реакції:

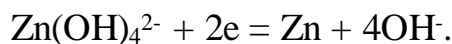
На аноді йде розчинення цинку з утворенням комплексних іонів:



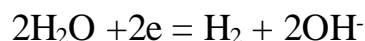
При утворенні оксидів або важкорозчинних сольових плівок метал може переходити в пасивний стан, при якому частково або цілком припиняється розчинення; тоді анодна реакція зводиться до виділення кисню:



На катоді йде реакція виділення цинку:



Паралельно з виділенням цинку на катоді йде незначне утворення водню:



Оксид цинку і їдкий натр утворюють у розчині гідроксокомплекси цинку. Обов'язковою умовою одержання якісних покриттів є присутність у електроліті блискоутворювача (добавки НБЦ-О та НБЦ-К). Для приготування електроліту розчиняють у воді їдкий натр і додають кашоподібний оксид цинку. Після розчинення оксиду цинку вводять в розчин добавку НБЦ-О (табл. 1).

Вибір комплексного електроліту для осадження дрібнокристалічного покриття не завжди оправданий, оскільки порівняно з простими вони менш продуктивні, складні в обслуговуванні, а деякі (ціанідні) й екологічно небезпечні. Тому для зменшення розміру зерна в металевому покритті та співосадження металів, які істотно відрізняються за значенням стандартних електродних потенціалів, в останні часи використовують ПАР [3, 4, 5, 6, 7].

Вплив ПАР пов'язують з адсорбцією їх полярних молекул на катодній поверхні з утворенням слабого фізичного бар'єру. Такий бар'єр спричиняє катодну поляризацію, прискорює зародкоутворення, що сприяє осадженню металу. Змінюється орієнтація кристалів і морфологія поверхні осаду [8].

Ефект ПАР залежить від природи відновлювального металу, температури, методів підведення струму та його параметрів. Взаємозв'язок між впливом режимів електролізу є складним і такі взаємозалежності розглядають комплексно. Утворення поверхневих комплексів ПАР спричиняє своєрідний зглажувальний ефект під час формування структурних частинок осаду. Органічні добавки сприяють утворенню нанорозмірних частинок сферичної

форми, що істотно змінює просторову орієнтацію покриття та забезпечує високу компактність та гладкість поверхні.

Таблиця 1. Карта технологічного процесу цинкування

Операція	Склад розчину і концентрація		Режим		
	Найменування компонентів, хімічна формула	г/дм ³	Час обробки, хв	Температура, °С	Густина струму, А/дм ²
Монтаж деталей на підвіску					
Електрохімічне знежирення катодне	Натр їдкий (техн.) марки ТР Тринатрійфосфат Сода кальцинована технічна Силікат натрію розчинний	8-12 4-6 8-12 25-40	0,5-5,0	60-70	1-2
Електрохімічне знежирення анодне	Натр їдкий (техн.) марки ТР Тринатрійфосфат Сода кальцинована технічна Силікат натрію розчинний	8-12 4-6 8-12 25-40	0,5-3,0	60-70	1-2
Промивка гаряча	Вода		1-2	60-70	
Промивка холодна	Вода		1-2	15-30	
Травлення	Кислота сульфатна технічна Інгібітор КІ-1	200-220 5-7	2-5	15-30	
Каскадна промивка	Вода		1-2	15-30	
Цинкування	Оксид цинку Натр їдкий НБЦ-О НБЦ-К	10-17 90-120 4-6 4-6	19	15-30	1-4
Уловлювання	Вода		1-2	15-30	
Промивка холодна	Вода		1-2	15-30	
Хроматування	Кислота азотна Натрій двохромовоокислий Сульфат натрію	4-9 25-35 10-15	0,5-1,0	15-30	
Промивка холодна	Вода		1-2	15-30	
Промивка тепла	Вода		1-2	40-45	
Сушка			5-10	45-55	
Демонтаж деталей з підвіски					

Підвищення густини струму приводить до зростання швидкості процесу зародкоутворення, проте водночас спричиняє формування шорсткої поверхні покриття. Значення цього параметру електролізу узгоджується з іншими: типом електроліту (простий чи комплексний), температурою, характером підведення струму (стаціонарний, реверсний, імпульсний).

Аналіз літературних даних останніх двох десятиліть свідчить, що найефективнішим фактором формування нанокристалічних покриттів є імпульсний режим електроосадження [3, 9, 10, 11].

Останнім часом нанесення нанокристалічних металевих покриттів є одним із пріоритетів електрохімії. Наноструктуровані металеві покриття (з розміром зерен до 100 нм), зокрема електрохімічно осаджені, вирізняються унікальними властивостями. Серед них, зокрема, підвищеними механічними характеристиками (міцністю, пластичністю), корозійною тривкістю, каталітичною активністю, магнітними властивостями.

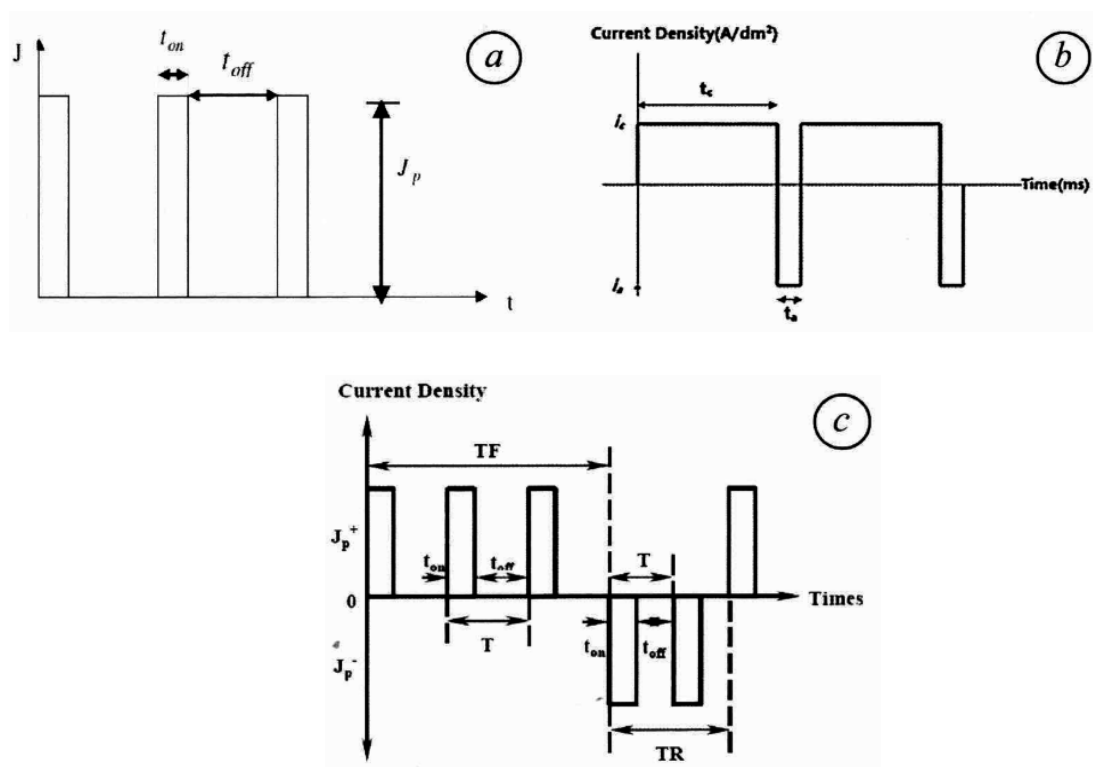


Рис. 1. Схематичні діаграми струмів імпульс-пауза (а), імпульс-реверс (б) та комбінованих імпульс-пауза-реверс (с)

Найчастіше для формування нанокристалічних покриттів використовують слідуєчі варіанти імпульсного електролізу (рис. 1):

1) імпульс/пауза; 2) імпульс катодного струму/імпульс анодного струму; 3) комбінація (1) та (2).

Порівняно зі стаціонарним режимом, катодна густина струму за імпульсного є на порядок вищою, що зумовлено позитивним впливом паузи на дифузійні процеси у катодному шарі. Значення катодних струмів (i_c) підбирають такі, щоб за відповідних значень тривалості імпульсу (τ_{on}) та паузи (τ_{off}) або тривалості анодного струму (τ_a) забезпечити формування нанорозмірних зерен покриття.

Вплив τ_{on} та τ_{off} на морфологію осаду та геометрію зерна в ньому показано у [10]. Збільшення тривалості імпульсу від 0,5 до 2 ms спричиняє зростання зерна практично вдвічі. Значне збільшення тривалості паузи від 2 до 50 ms призводить до суттєвого зростання зерен (табл. 2).

Таблиця 2. Значення середньоквадратичної нерівності (R_{rms}) цинкових покриттів, осаджених імпульсним електролізом [10].

i_c , A/cm ² ($\tau_{on}=0,5$ ms; $\tau_{off}=2$ ms)	R_{rms} (nm)	τ_{on} , ms ($i_c=0,2$ A/cm ²)	R_{rms} (nm)	τ_{off} , ms ($i_c=0,2$ A/cm ²)	R_{rms} (nm)
0,05	88	0,1	47	1	81
0,07	31	0,2	24	2	25
0,1	33	0,5	25	5	52
0,2	24	1	46	10	58
0,5	45	2	45	20	55
1	50	-	-	50	130
2	70	-	-	-	-

Збільшення тривалості імпульсу або паузи сприяє росту зародків. Така закономірність спостерігається у невеликому діапазоні значень τ_{on} чи τ_{off} .

Висновки

1. Застосування нових блискоутворюючих добавок в складі цинкатних електролітів є економічно вигідним внаслідок зниження температури проведення процесу та зменшення витрат на очищення стічних вод від стійких органічних комплексних сполук.

Завдяки застосуванню нових блискоутворюючих добавок цинкатні електроліти набувають покращених властивостей та розширюють можливості даного процесу. Сучасні цинкатні електроліти характеризуються високою здатністю до розсіювання, є екологічно безпечними, утворюють рівномірні та високоякісні покриття, стабільні в роботі, покращують технологічні умови проведення електролізу.

2. Пріоритетним направленням формування цинкових покриттів є імпульсний режим електроосадження та ПАР.

Література

[1] Н. В. Muralidhara, Y. A. Naik. Electrochemical deposition of nanocrystalline zinc on steel substrate from acid zincate bath // Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. P. 3403-3412.

[2] Yakymenko, H. Ya., Artemenko, V. M. (2006). Tekhnichna elektrokimiya. Ch. III Halvanichni vyrobnytstva [Technical electrochemistry. Ch.III Galvanic manufactures]. Kharkiv: NTU «KhPI» 2006.– 272 s [in Ukrainian].

[3] Research on the tribological behavior of nanocrystalline zinc coating prepared by pulse reverse electrodeposition /Q.Li, Z. Feng, L. Liu, J. Sun, Y. Qu, F. Li, M. An // RSC Adv. 2015. #16. P. 2-9.

[4] Deciphering the formation mechanism of a protective corrosion product layer from electrochemical and natural corrosion behaviors of a nanocrystalline zinc coating / Q.Li, Z. Feng, L. Liu, H. Xu, W.Ge, F. Lia, M. An // RSC Adv. 2015.Vol. 5. P. 32479-32490.

[5] Electrodeposition of nanocrystalline zinc from acidic sulfate solutions containing thiourea and benzalacetone as additives /M. C. Li, L. L. Jiang, W. Q. Zhang, Y. H. Qian, S. Z. Luo, J. N. Shen // J. Solid State Electrochem. 2007. Vol. 11. P. 549-553.

[6] K. M. Youssefa, C. C. Koch, P. S. Fedkiv. Influence of pulse plating parameters on the synthesis and preferred orientation of nanocrystalline zinc from zinc sulfate electrolytes// Electrochim. Acta. 2008. Vol.54. P.677-683.

[7] Synergistic effect of additives on bright nanocrystalline zinc electrodeposition / K. O. Nayana, T. V. Venkatesha, B. M. Praveen, K. Vathsala // J. Appl. Electrochem. 2011. Vol. 41. P. 39-49.

[8] O. Kuntiyi, M. Yatsyshyn, G. Zozulia, O. Dobrovetska, O. Reshetnyak / Electrochemical synthesis of metal nanoparticles and nanocomposites/ Monograph. Lviv: Polytechnic Publishing House, 2019. -288 p.

[9] M. S. Chandrasekar, M. Pushpavanam. Puls and puls reverse plating- Conceptual, advantages and applications // Electrochim. Acta. 2008. Vol. 53. P. 3313-3322.

[10] Kh. Saber, C. C. Koch, P. S. Fedkiv. Pulse current electrodeposition of nanocrystalline zinc // Mater. Sci. Engineer.:A. 2003. Vol. 341. P. 174-181.

[11] Structural and corrosion characterization of pulse plated nanocrystalline zinc coatings / R. Ramanauskas, L. Gudaviciute, R. Juskenas, O. Scit // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 53. P.1801-1810.