

На правах рукописи

СУХОМЛИН Дмитрий Андреевич

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ Zn—Mn
И МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

02. 00. 05 — Электрохимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Днепропетровск—1992 год



Робота виконана на кафедрі фізичної хімії
Дніпропетровського ордена Трудового Червоного Знамени
хіміко-технологічного інституту ім. Ф. З. Дзержинського

Научний керівник - академік АН України, д. х. н.,
професор Данилов Іван Іосифович.

Офіційні опоненти - доктор хімічних наук
Кравичний Іван Григорьевич

- доктор хімічних наук
Варгашук Віктор Федорович

Ведуча організація - Інститут загальної та неорганічної
хімії АН України

Захист состоится 21 января 1993 года в 13 часов
в аудитории 220 на заседании специализированного совета
Д 068.13.01 при Днепропетровском химико-технологическом
институте по адресу: 320640, ГСП, Днепропетровск 6,
проспект Гагарина, 8

О диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Днепропетровского химико-технологического института.

Автореферат рецензии "21" декабря 1992 г.

Учёный секретарь специализированного
совета, к. х. н.

Молчанова Н. Р.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН УРСР

АВ-26.366

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одним из перспективных видов покрытий на основе цинка, является цинк-марганцевое, которое при определенном соотношении компонентов, обладает высокой коррозионной стойкостью, палемостью, свариваемостью, способностью к фосфатированию и нанесению полимерных покрытий. Получение подобных сплавов возможно на электролитах, содержащих в качестве комплексобразователей, соли оксисолей. Однако, несмотря на большой интерес, который вызывают эти технологии, кинетика электроосаждения сплава Zn-Mn недостаточно изучена. Отсутствуют надёжные экспериментальные данные по физико-механическим свойствам покрытий, в частности их коррозионному поведению в агрессивных средах.

Сочетание изучения закономерностей электродных процессов и комплексобразования как в объёме раствора, так и у поверхности электрода с исследованием свойств покрытия Zn-Mn позволяет не только определить электрохимически активные формы комплексов, но и выявить оптимальные составы электролитов и режимы электролиза, целенаправленно регулировать состав и физико-химические свойства сплавов.

Работа выполнялась в соответствии с комплексными программами МинВУЗа УССР 02.01 "Разработка прогрессивных процессов промышленной электрокристаллизации металлов", "Основные направления НИР в области защиты металлов от коррозии" (постановление ГКНТ СССР от 28.06.88) и перспективному плану исследований по проблеме "Кинетика и термодинамика электродных процессов", утверждённому Президиумом АН УССР.

Цель работы. Изучение кинетики разряда ионов цинка и марганца из сульфатно-цитратных электролитов, определение природы разряжающихся частиц и влияния различных факторов на скорость электродных реакций. Исследование влияния различных параметров на технологические показатели электроосаждения сплава цинк-марганец, разработка оптимальных условий электролиза. Изучение структуры и фазового состава осаждённых цинк-марганцевых покрытий, выяснение причин их высокой коррозионной стойкости и защитной способности.

Научная новизна. В диссертационной работе:

- установлена кинетическая природа двух катодных предельных токов на вольтамперограммах при электроосаждении цинка на цитратного электролита, связанная с замедленной стадией диссоциации частиц $ZnC_6H_5O_7^-$ и $HC_6H_5O_7^{-2}$;

- предложен механизм разряда ионов цинка на сульфатно-цитратного электролита в присутствии ионов марганца, включающий химическую стадию диссоциации частицы, зависящий от соотношения компонентов раствора, определены кинетические параметры замедляющих стадий;

- рассчитаны равновесные концентрации комплексов цинка и марганца в сульфатно-цитратном электролите: показано, что переход к кинетическому контролю, осуществляемый при изменении pH и соотношения концентраций цинка и комплексообразователя связан с доминированием в объеме раствора комплекса $ZnC_6H_5O_7^-$;

- установлено влияние различных параметров электролиза на состав покрытия, выход по току сплава, свойства осадков; изучены особенности электроосаждения цинка и марганца в импульсном режиме электролиза, связанные с формированием прикатодной пленки, тормозящее действие которой обеспечивает разряд цинка и марганца в краткосрочных импульсах;

- изучена структура цинк-марганцевых покрытий, их коррозионное поведение в различных средах: показано, что высокие защитные свойства покрытий обеспечиваются специфическими продуктами коррозии, включающими оксиды марганца, образующиеся на образцах.

Практическая значимость работы: состоит в изучении и оптимизации процесса получения цинк-марганцевых сплавов с высокой коррозионной стойкостью и выработки рекомендаций по созданию технологического процесса нанесения антикоррозионных покрытий на различные виды металлспродукции (стальной лист, ленту, трубы).

На защиту выносятся:

1. Комплекс исследований по установлению механизма катодных процессов, протекающих при электроосаждении сплава Zn-Mn на сульфатно-цитратного электролита, включающий кинетические исследования, изучение равновесного состава комплексных электролитов.

2. Совокупность рекомендаций по влиянию гидродинамического режима, плотности тока, pH, выработанных на базе кинетических измерений, для получения Zn-Mn покрытий с заданным составом и свойствами.

3. Особенности формирования катодных отложений сплава Zn-Mn в

импульсном режиме электролиза.

4. Закономерности влияния состава электролитов, условий электроосаждения на структуру, физико-механические свойства, коррозионное поведение покрытий, позволившие установить причину их высокой коррозионной стойкости и разработать процесс электроосаждения покрытий оплавом Zn-Mn.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на:

Всесоюзной научно-технической конференции "Защита оборудования и изделий химического и нефтяного машиностроения" Пенза, 1988г.;

VII Всесоюзной конференции по электрохимии (г.Черновцы, 1988г.);

V Республиканской конференции "Коррозия металлов под напряжением и методы защиты", (Львов, 1989г.);

Межреспубликанской научно-технической конференции "Прогрессивные технологии электрохимической обработки металла и экология производства" (г.Волгоград, 1990 г.);

V Украинской республиканской конференции по электрохимии (г.Ужгород, 1990г.);

Всесоюзной конференции молодых ученых "Проблемы трубного производства" (г. Днепропетровск, 1990г.);

I Международном симпозиуме по электрохимии марганца (г.Тбилиси, 1991г.).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей и 11 тезисов докладов, представленных на различных конференциях и семинарах.

Объем работы: диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и приложения. Иложена на 175 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц и 45 рисунков. Список литературы включает 175 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дана общая оценка состояния проблемы, обосновывается актуальность исследования новых типов покрытий, обсуждаются цели и задачи работы, отмечается ее научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассмотрено состояние и перспективы развития процессов получения сплавов на основе цинка. Анализ литературных данных показал, что в мировой практике используются цинковые покрытия, легированные различными металлами, позволяющие продлить срок службы защищаемого изделия без увеличения толщины защитного покрытия. На основании литературного обзора показана целесообразность проведения работы, определены основные задачи и обоснован выбор объектов исследования.

Во второй главе описана методика лабораторных исследований, дана характеристика применяемых методов (классический потенциодинамический, релаксационный кулоностатический, вращающегося дискового электрода) для определения кинетических параметров процесса электровосстановления ионов цинка, приведены методики определения состава осадка, рентгенодифрактометрических исследований и физико-химических свойств покрытий. В кулоностатических исследованиях использовался обновляемый срезов цинковый электрод.

Рентгенографические исследования поверхности образцов выполнены по стандартной методике. Методом циклической вольтамперометрии были идентифицированы продукты коррозии.

Все полученные данные подвергались статистической обработке.

В третьей главе приведены экспериментальные данные по кинетике разряда ионов цинка и марганца из сульфатно-цитратного электролита.

С целью изучения закономерностей разряда ионов цинка и марганца были получены вольтамперограммы из сульфатно-цитратного электролита с различным соотношением сульфата цинка, сульфата марганца и цитрата натрия. На поляризационных кривых наблюдается две волны ($i_{пр1}$ и $i_{пр2}$), потенциалы полуволн которых соответственно равны $E_1 \approx 1.15$ В (ХСЭ) и $E_2 \approx 1.4$ В (ХСЭ).

Очевидно, первая волна соответствует разряду ионов цинка, так как для систем, содержащих только сульфат цинка и перхлорат натрия наблюдалась волна, потенциал полуволны которой соответствовал значению $E = -1.15$ В (ХСЭ).

Для установления природы $i_{пр1}$ в тестовой системе координат (см. рис. 1) при различном соотношении металла/комплексобразователь получается семейство прямых линий, тангенс угла наклона каж-

дой на которых равен $V/\rho_c^{1/2}$, где ρ_c - константа скорости объемной химической реакции. Так, при $\mu_c = 0$ (прямая 1) предшествующая химическая реакция очень быстрая и прямая параллельна оси абсцисс. С ростом концентрации комплексобразователя критерий μ_c изменяется, и для прямых 2, 3, 4 он не равен нулю.

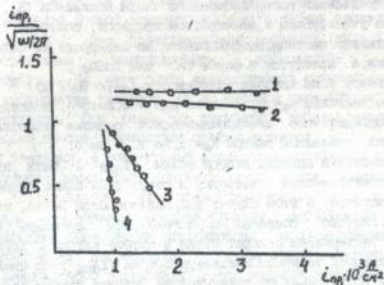


Рис.1. Зависимость $i_{np}/(w/2\pi)^{1/2}$ от i_{np} для ряда ионов цинка при различной концентрации цитрата натрия. Состав электролита, М: $ZnSO_4 - 5 \cdot 10^{-2}$, $NaClO_4 - 1$; Содержание цитрата натрия, М: 1-0; 2-0,01; 3-0,05; 4-0,1 pH введе 5,5.

Используя тестовую систему координат и данные кулоноэлектродных измерений $\ln i_0 - f(\ln C_{Zn^{+2}})$ при различных соотношениях $[Zn^{+2}]/[C_6H_5O_7^{-3}]$ можно предложить различные механизмы:

при $[Zn^{+2}]/[C_6H_5O_7^{-3}] \gg 5$ $Zn^{+2} + 2e \rightarrow Zn$

т.е. предшествующая химическая стадия диссоциации практически не влияет на скорость процесса;

при $[Zn^{+2}]/[C_6H_5O_7^{-3}] - 1:1 \rightarrow 1:10$

$Zn + C_6H_5O_7^{-3} \rightarrow Zn^{+2} + C_6H_5O_7^{-3}$ (I стадия, медленно)

$Zn^{+2} + 2e \rightarrow Zn$ (II стадия, быстро)

Отметим, что для электрохимической реакции показана брутто-схема, не учитывающая стадийного механизма переноса электронов.

Кинетические параметры процесса разряда ионов цинка вблизи

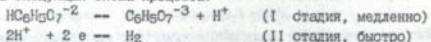
равновесного потенциала цинкового поликристаллического обновляемого срегом электрода были получены кулоностатическим методом. Коэффициент переноса был найден по линейной зависимости величины плотности тока обмена от концентрации ионов цинка в растворе при отсутствии комплексообразователя.

При определении координационного числа комплекса (К), непосредственно участвующем в электродном процессе, получено К=0, т.е. электроактивная частица, разряжающаяся на электроде не содержит цитрат-иона, а находится в форме Zn^{+2} или $ZnSO_4$.

По тангенсу угла наклона зависимости $i_{np1}/(\omega/2\pi)^{1/2}$ (рис.1) определены величины $\rho_c = 6,24 \cdot 10^5$ и $\rho_{c6} = 4,4 \cdot 10^8$. Константа скорости непосредственно электрохимической реакции восстановления ионов цинка, оказалась равной $K_e = 1,5 \cdot 10^{-5}$ см/с.

Для выяснения природы второй волны (i_{np2}) были проведены вольтамперометрические измерения в отсутствии ионов цинка и марганца в растворе. В этом случае наблюдалась одна волна, потенциал полуволны которой совпадал с потенциалом полуволны (i_{np2}) в растворе, содержащем сульфат цинка и цитрат натрия. С другой стороны, зависимость величины предельного тока (i_{np2}) от кислотности раствора и ρ_{c6} (i_{np2}) от концентрации цитрата натрия даёт повод предположить, что возможно происходит выделение водорода из какой-либо формы цитрат-аниона.

Для установления природы i_{np2} , была построена зависимость $i_{np2}/(\omega/2\pi)^{1/2} = f(i_{np2})$, тангенс угла наклона которой составил -0,204. Поскольку в растворе образуется частица $HC_6H_5O_7^{-2}$, то возможна следующая схема процесса:



Константа скорости предшествующей химической реакции равна $\rho_c = 0,67 \cdot 10^5$, и $\rho_{c6} = 3,79 \cdot 10^9$, что согласуется с литературными данными.

Для расчета равновесных концентраций всех возможных компонентов была разработана программа, обеспечивающая введение базы справочных данных (констант нестойкости, произведений растворимости, зарядов, стехиометрических коэффициентов); формирование матриц, необходимых для расчета по заданным концентрациям исходных веществ; расчет равновесных концентраций, а также профилей концентраций (по заданной матрице тока).

Так, для рассматриваемой системы число уравнений материального

баланса $m = 5$ (в качестве неизвестных выбраны концентрации H^+ , $C_6H_5O_7^{-3}$, Zn^{+2} , SO_4^{-2} , Na^+).

Показано, что на зависимостях равновесного состава анионов лимонной кислоты, не содержащих цинка, от pH раствора имеется четыре области. В первой ($pH < 3$) в избытке находится $H_3C_6H_5O_7$, во второй ($3 < pH < 4$) $H_2C_6H_5O_7^-$ в третьей ($4 < pH < 6$) - $H C_6H_5O_7^{-2}$ и и при $pH > 6$ содержится наибольшее количество частиц $C_6H_5O_7^{-3}$.

Доминирующей формой комплексов цинка в кислых растворах ($pH < 3$) является $ZnSO_4$. При подщелачивании раствора ($pH > 5$) наиболее распространенным цинксодержащим компонентом становится $[ZnC_6H_5O_7^-]$. По мере роста аналитической концентрации цитрата натрия расширяется диапазон pH, в котором доминирует последняя форма цитрата. При более чем двукратном избытке цитрата натрия равновесный состав электролита стабилизируется.

При введении в исследуемый электролит, содержащий цитрат натрия и сульфат цинка ионов марганца, часть ионов комплексообразователя "оттягивается" на образование комплексного соединения с марганцем, что показано с одной стороны - расчётом по указанной выше методике равновесных концентраций, а с другой - результатами кулоностатических исследований, т.е. изучением кинетики процесса вблизи равновесного потенциала, когда разряда ионов марганца нет, показывает, что увеличение тока обмена цинка может быть вызвано по-видимому удалением части цитрат-ионов на комплексообразование марганца.

Таким образом, прогнозируя поведение системы цинк-марганец-цитрат натрия можно предположить следующее: в случае избытка содержания комплексообразователя по сравнению с суммарной концентрацией цинка и марганца предельный ток разряда ионов цинка имеет кинетическую природу и не зависит от гидродинамического режима, в то время как электровосстановление марганца протекает по электрохимическому механизму. Если плотность тока, текущего через систему больше предельного кинетического тока по цинку, то достигаются условия электроосаждения сплава, когда повышение плотности тока приводит к повышению содержания марганца в сплаве при неизменном содержании цинка. Изменение гидродинамического режима не должно приводить к существенному изменению состава осадка. В случае недостатка комплексообразователя предельный ток по цинку имеет диффузионную природу и увеличение скорости потока электролита или его перемешивание выделяющимся водородом приводит к росту со-

держания цинка в покрытии. При низких значениях pH доминирующей формой является Zn^{+2} и реализуется диффузионный механизм процесса. Для перехода к кинетическому контролю требуется введение значительного количества комплексообразователя. В случае слабнокислой среды переход к кинетическому контролю осуществляется при соотношении металл/комплексообразователь-1:1.

В четвертой главе рассмотрено влияние различных факторов на процесс электроосаждения сплава Zn-Mn.

В реальных системах значительная разность между равновесными электродными потенциалами цинка и марганца предопределяет электроосаждение сплава в условиях, когда разряд ионов цинка происходит на предельном токе, а электроосаждение марганца протекает по электрокинетическому механизму. Поэтому, с увеличением плотности тока содержание марганца в осадке должно расти, что и наблюдается экспериментально (рис.2). Выход по току сплава при этом падает вследствие увеличения скорости выделения водорода, разряд которого на марганце протекает с меньшим перенапряжением, чем на цинке. Увеличение содержания цинка в электролите при постоянной концентрации марганца и комплексообразователя приводит к повышению его количества в сплаве. Изменение концентрации цитрата натрия в электролите также оказывает влияние на состав покрытия и выход по току сплава. С ростом его количества ВТ сплава снижается, а содержание Mn в катодном осадке первоначально резко возрастает, а затем несколько падает.

С ростом отношения концентраций $MnSO_4$ и $ZnSO_4$ в электролите, содержание марганца в покрытии возрастает. Однако, состав сплава определяется не только этим соотношением, но и абсолютным значением концентраций ионов в растворе, что связано с различными механизмами электровосстановления цинка и марганца в сплав. С увеличением скорости протона электролита при постоянной плотности тока и избытке комплексообразователя содержание цинка в покрытии менялось незначительно. Характер влияния плотности тока на состав покрытия и выход сплава по току остается прежним, как и в случае электролиза без принудительного перемешивания электролита.

Введение тиосульфата натрия в электролит для получения сплава Zn-Mn приводит к повышению содержания марганца в осадке, а за счёт торможения разряда ионов водорода - увеличению выхода по току сплава. Адсорбированная на поверхности сера включается в катодный

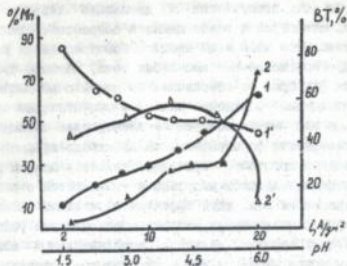


Рис. 2. Зависимость содержания марганца в покрытии (1, 2) и выхода сплава по току (1', 2') от:

1- плотности тока (рН - 5,3)

2- кислотности электролита (1- 10 А/дм²)

Состав электролита, М:

ZnSO₄ - 0,25; MnSO₄ - 0,25; Na₂C₂H₃O₇ - 0,6 рН- 5,3

осадок в значительном количестве, причём с ростом плотности тока её содержание возрастает. Включаящаяся в осадок сера способна существенно изменить физико-химические и антикоррозионные свойства покрытия. Действие селенистой кислоты во многом подобно действию тиосульфата натрия, однако все перечисленные закономерности выражены более резко.

Электроосаждение сплава Zn-Mn в режиме постоянноточковой нагрузки позволяет получать удовлетворительные по качеству осадки только небольшой толщины (3-5 мкм) и сравнительно низких плотностях тока. Для выяснения возможности получения более толстых катодных отложений были изучены процесс электролиза с использованием импульсного тока. Исследовалось влияние различных режимов нестационарного электролиза на поляризацию цинкового электрода, состав получаемых покрытий, их морфологию и выход по току сплава.

Исследования нестационарных режимов электролиза в целом подтверждая вышесказанный механизм электроосаждения Zn и Mn в сплав, обнаружили, что при постоянном $t_{\text{нап}}/t_{\text{пауза}}$ поляризация электрода растёт со временем электролиза. Причём эта дополнительная поляри-

вазия наблюдается для импульсов с продолжительностью менее, чем $5 \cdot 10^{-2}$ с., то есть практически в диапазоне первого переходного времени восстановления ионов цинка и возрастает столь существенно, что становится возможным процесс восстановления ионов марганца, даже при краткосрочных импульсах тока, которые при отсутствии осложняющих факторов не обеспечили бы достаточно высокий отрицательный потенциал. Осаждение сплава с существенным содержанием в нем марганца при импульсном режиме электролиза очевидно обеспечивается в результате формирования на электроде пленки, ингибирующей электродный процесс. Тормозящее действие пленки возрастает с ростом продолжительности импульса и уменьшается с ростом времени п. ун. Суперпозиция этих двух эффектов определяет наблюдаемый максимум на кривой поляризации, который соответствует условиям формирования пленки. Поскольку величина дополнительной поляризации в присутствии ионов марганца и без них примерно одинакова, что может свидетельствовать о том, что в формировании ингибирующего слоя ионы марганца участия не принимают. В режиме импульсного тока можно получить осадки сплава Zn-Mn толщиной до 15 мкм, однако скорость осаждения в данном случае уменьшается. Проведено исследование режима импульсного электролиза с определенной токовой нагрузкой во время паузы, составляющей определенную часть от токовой нагрузки в момент импульса (2, 10, 30 %). Показано, что с ростом величины тока в паузе поляризация электрода возрастает. Важное преимущество импульсного электролиза заключается в слабой зависимости состава сплава от плотности тока, по сравнению с постоянноточковым режимом, что позволяет наносить покрытия на сложнопрофилированные изделия.

Пятая глава посвящена исследованиям структуры, фазового состава, физико-механических свойств покрытий сплавом цинк-марганец.

Рентгеноструктурным исследованиям подвергались образцы электролитически осажденного сплава цинк-марганец, полученные в широком диапазоне условий электроосаждения. Показано, что при содержании марганца в осадке менее 8% обнаруживается только фаза цинка (или твердого раствора на основе цинка). При увеличении содержания марганца в сплаве выше 8% наряду с фазой цинка возникает ϵ -фаза интерметаллида Zn-Mn, которая постепенно вытесняет фазу чистого Zn и становится единственной при содержании марганца около 17%. В широком диапазоне концентраций марганца (до 40%) эта фаза является

единственной, регистрируемой на рентгенограммах. Начиная с концентрации марганца в сплаве более 40% осадки вновь становятся двухфазными и наряду с ϵ -фазой содержат и фазу γ -Mn, вплоть до содержания последнего 50-52%. Граница выше которой не обнаруживается цинк-содержащей фазы, составляет 54-55%. Очевидно цинк в таких осадках содержится в весьма дисперсной форме и фактически не образует самостоятельной фазы. Изучением зависимости дифракции рентгеновских лучей от состава покрытия показано для каждого сплава наличие гексагональной плотноупакованной и тетрагональной кристаллических структур, соотношение интенсивностей между которыми определяется составом покрытия. Методом растровой электронной микроскопии установлено, что введение марганца резко изменяет морфологию поверхности осадков, приводя к образованию структур глобулярного характера, в отличие от осадков чистого цинка, которые в данных условиях состоят из вытянутых иглообразных зерен. При малом содержании в осадке марганца обнаружено формирование глобулярной морфологии поверхности, причем сами глобулы имеют негладкую поверхность с фигурами роста. Глобулярный характер поверхности сохраняется и при более высоком содержании марганца, причем на формирование такой структуры оказывает влияние не только гидродинамика потока электролита, но и величина тока в импульсе.

Очевидно, морфология покрытий, содержащих около 46% марганца наиболее предпочтительна с точки зрения антикоррозионных свойств. Сравнение с данными рентгеновской дифрактометрии показывает, что эти осадки лежат в области существования двухфазных систем - содержат γ -Mn (или твердый раствор на его основе) и фазу интерметаллического соединения.

Наряду с рентгеноструктурными исследованиями был проведен микроанализ состава поверхности, причем установлено, что состав поверхностного слоя покрытия практически полностью соответствует объемному составу сплава.

При получении покрытий сплавом цинк-марганец отсюда шероховатости поверхности возрастает с ростом толщины покрытия и плотности тока. Применение импульсного тока позволяет улучшить качество покрытия, что особенно проявляется при содержании марганца в покрытии более 30%.

Измерения электрического и переходного (контактного) сопротивления показали, что осадки с низким содержанием марганца по своим характеристикам, за исключением переходного сопротивления

мало отличаются от чистого цинка. При увеличении содержания Mn происходит постепенный, без скачков переход к свойствам, характерным для γ -марганца. Это, вероятно, связано с тем, что в случае свежесозданных покрытий имеет место постепенный переход от одной фазы к другой без резких границ, что соответствует данным рентгенофазового анализа.

Микротвердость цинк-марганцевых покрытий пропорциональна содержанию марганца в сплаве и зависит от состава электролита, режима осаждения, а также присутствия в электролите серосодержащих добавок. Использование униполярного импульсного тока позволяет получать более компактные осадки с более равномерной микротвердостью по толщине.

Величина внутренних напряжений возрастает пропорционально увеличению содержания марганца в осадке.

В шестой главе обсуждаются данные коррозионных испытаний. Испытания образцов с покрытиями в агрессивных средах показали, что их коррозионная стойкость и защитная способность определяются в основном содержанием марганца в осажденном сплаве. Так, при испытании в условиях повышенной влажности и температуры воздуха на стальных образцах с цинк-марганцевым покрытием, содержащим 20 и 50% Mn, первые точки ржавчины появились через 2402 и 2506 часов, тогда как чисто цинковое покрытие обеспечивало защиту в течение 628 часов. С увеличением длительности испытаний до 3200 часов степень коррозии образцов с цинк-марганцевым покрытием, содержащим 20% Mn не превышает 0.5%, а 50% Mn - 0.2% от общей поверхности. За это время на образцах с чисто цинковым покрытием было поражено коррозией до 21% поверхности. Осмотр поверхности покрытий после коррозионных испытаний показал, что наиболее плотный прочносцепленный и трудноудаляемый слой продуктов коррозии формируется на цинк-марганцевых покрытиях, содержащих 20 и 50% марганца. Скажанные подытверждают и данные, приведенные на рис. 3.

Методом циклической вольтамперометрии были идентифицированы продукты коррозии, образовавшиеся на покрытиях. Установлено, что причиной повышенной коррозионной стойкости цинк-марганцевых покрытий является формирование на их поверхности в процессе взаимодействия с агрессивной средой помимо соединений цинка ($Zn(OH)_2$, ZnO , $ZnCO_3$, сложные соединения на основе смешанных оксидов и основных солей) и соединений марганца - в особенности γ - Mn_2O_3 , что

было подтверждено электрографическим анализом.

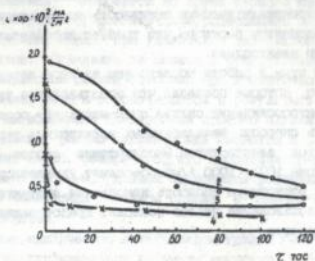


Рис 3. Зависимость тока коррозии от времени экспозиции образца в 3 % растворе NaCl:
1.-Zn; 2.-Zn-20%Mn; 3.-Zn-50% Mn; 4.- Zn+ 0,1мг Mn

Основываясь на результатах исследований можно сделать вывод о том, что защитные свойства покрытий на основе Zn и Mn определяются их электрохимическим поведением в коррозионно-агрессивной среде, а также барьерными свойствами оформированных продуктов коррозии.

Массив полученных в работе экспериментальных данных показывает, что удовлетворительные осадки сплава Zn-Mn могут быть получены при использовании в качестве основного следующего трёхкомпонентного электролита:

Zn (в виде сульфата, в пересчёте на металл)	10-16 г/л
Mn (в виде сульфата, в пересчёте на металл)	10-40 г/л
Цитрат натрия	150-250 г/л.
pH	5,5-6,5
температура	30-50° C

плотность постоянного тока i_k - 10 А/дм² без протока электролита
 i_k - 35 А/дм² при скорости протока электролита V - 1,8 - 2,5 м/с
 в режиме импульсного тока $i_{\text{вкл}}$ - 50 А/дм² при $t_{\text{вкл}}/t_{\text{от}}$ - 1:10
 и величине постоянноточковой составляющей в паузе - 10 %

При нанесении сплава цинк-марганец на стальной лист используют нерастворимые аноды, например из платинированного титана. Однако такие аноды, как следует из наших данных, имеют сравнительно высокую электрокаталитическую активность по отношению к реакциям окисления компонентов раствора, что требует дополнительных затрат на организацию электролиза.

В связи с этим, в работе исследовано анодное поведение сплавов титан-марганец, которые показали, что использование таких анодов в процессах электроосаждения сплава цинк-марганец позволит значительно снизить скорость нежелательных электродных реакций окисления компонентов электролитов. Эксплуатация анодов в диапазоне плотностей тока $100 - 1000 \text{ A/m}^2$ обеспечит удовлетворительный ресурс работы и допустимую скорость накопления продуктов разрушения электродов. Использование чехлов позволит предотвратить накопление шлама в электролите.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при электроосаждении цинка из сульфатно-цитратного электролита первая волна соответствует разряду ионов цинка, а вторая - разряду ионов водорода из цитратного анода.

2. Предложен механизм процессов, включающий предшествующую стадию диссоциации цинк-цитратного комплекса и непосредственный разряд ионов цинка, определены кинетические параметры и константы скоростей замедленной стадии. Лимитирующая стадия процесса разряда цинка зависит от pH раствора и соотношения концентраций $[\text{Zn}^{2+}]:[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{-3}]$ и определяется равновесной концентрацией цинк-цитратного комплекса.

3. Изучено влияние параметров электролиза на состав сплава, выход по току и качество покрытия. Показано, что состав сплава определяется не только соотношением концентраций цинка и марганца в электролите, но и абсолютным значением концентраций этих ионов в растворе, а также плотностью тока, pH, наличием серо- и селенодержащих добавок в электролите.

4. Установлено, что из сульфатно-цитратного электролита можно получать светлые покрытия, плотные, хорошо сцепленные с медной и стальной основой, с содержанием марганца от 0 до 80 %.

5. Изучено влияние нестационарных режимов электролиза на ка-

тодное выделение Zn-Mn сплавов из цитратных растворов. Показано, что максимальная величина поляризации электрода существенно отличается от начальной, намеренной во время первого импульса. Выдвинута гипотеза о роли той осязающей пленки, содержащей цитратно-гидроокисные соединения цинка. При увеличении длительности паузы этот слой разрушается. Осаждение же сплава с существенным содержанием марганца в импульсном режиме возможно при достаточно высоком значении потенциала, что и обеспечивается в результате формирования на электроде ингибирующей электродной процесс пленки.

6. Исследованы физико-механические свойства и фазовый состав сплавов системы Zn-Mn. Обнаружено, что последние представляют собой многофазные системы, причём содержание различных фаз хорошо коррелирует с химическим составом сплава и физико-механическими свойствами покрытия.

7. Методами циклической вольтамперометрии и рентгеноструктурного анализа идентифицированы продукты коррозии, образующиеся на образцах. Показано, что легирование цинка 20 и 50% марганца повышает защитные свойства покрытий:

- в условиях, имитирующих морскую атмосферу с периодическим смачиванием металла морской водой в 2 - 2,5 раза;
- в атмосфере, имитирующей районы с умеренным климатом в 3,7-4 раза.

8. Разработаны исходные данные на создание технологического процесса нанесения электролитического сплава Zn-Mn на различные виды металлопродукции (лист, ленту, трубы).

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

- Данилов С.И., Попович В.А., Сухомлин Д.А., Дорофеева Н.А., Абакумова В.П. Коррозионно-стойкие цинк-марганцевые покрытия. - Тезисы докладов обл. научн.-техн. конференции "Тезисы и практика защиты металлов от коррозии". Куйбышев, 1988, стр. 69.

- Данилов С.И., Попович В.А., Сухомлин Д.А. Высокоинтенсивные процессы электроосаждения цинк-марганцевых покрытий. Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции "Защита оборудо-

вания и надежды химического и нефтяного машиностроения от коррозии" Пенза, 1988, с.61-62.

- Данилов Ф.И., Попович В.А., Агалов В.Н., Сухомлин Д.А., Городецкий В.И. Электроосаждение коррозионностойких сплавов на основе цинка. Тезисы VII Всесоюзной конференции по электрохимии. Черновцы, 1988, с.

- Панасенко С.А., Гришук В.И., Кирсанов М.В., Олещенко Н.Н., Олейник В.П., Сухомлин Д.А., Мамарченко Н.Н. Кинетические параметры электрвосстановления ионов цинка на амальгамном и полукристаллическом электродах. - Украинский хим. журнал, Киев, 1989 т.55 №3, с.255-257

- Данилов Ф.И., Величенко А.В., Лобода С.М., Сухомлин Д.А. Анодное поведение сплавов титан-марганец в сульфатных электролитах. Деп. в УкрНИИТИ Киев, № 2550 Ук 89 от 13. 11. 1989, стр. 1-16.

- Данилов Ф.И., Попович В.А., Сухомлин Д.А., Дорофеева Н.А. Коррозионностойкие защитные покрытия сплавом Zn-Mn Тезисы докладов V республиканской конференции "Коррозия металлов под напряжением и методы защиты" Львов, 1989, с.338-339

- Данилов Ф.И., Попович В.А., Герасимов В.В., Сухомлин Д.А. Электроосаждение сплава цинк-марганец. Деп. в УкрНИИТИ, Киев, № 737, Ук 90 от 19.04.90. стр.1-17

- Попович В.А., Сухомлин Д.А., Герасимов В.В. Электроосаждение коррозионностойких покрытий сплавом цинк-марганец. Межреспубликанская научно-техн. конференция "Прогрессивные технологии электрохимической обработки металла и экология производства", Волгоград, 1990, с.60-61.

- Прищенко Н.И., Сухомлин Д.А., Герасимов В.В. Электроосаждение цинк-марганцевых покрытий. Тезисы докладов обл. студенческой научно-технич. конференции "Студенты ЛУЗов научно-техн. прогрессу" Днепропетровск, 1990, с. 44

- Сухомлин Д.А., Прутковская Е.Н. Электроосаждение цинка и его сплавов при высокочастотных гидродинамических режимах Тезисы докладов обл. студенческой научно-технич. конференции "Студенты ВУЗов - научно-техн. пр. грессу" Днепропетровск, 1990, с.45-46
- Данилов Ф.И., Образцов В.В., Капитонов А.Г., Сухомлин Д.А., Голубков Д.А. Кинетические и транспортные эффекты при электроосаждении цинка в комплексных электролитах. Тез. докладов V Украинской респ. конференции по электрохимии, т.1, с.22-23, Ужгород, 1990.
- Сухомлин Д.А., Герасимов В.В., Данилов Ф.И., Попович В.А. Особенности электроосаждения и коррозионного поведения покрытий сплавом цинк-марганец. Тез. докладов Всесоюзной конференции молодых ученых "Проблемы трубного производства", Днепропетровск, 1990, с.51
- Данилов Ф.И., Герасимов В.В., Попович В.А., Сухомлин Д.А. Влияние компонентов электролита на состав покрытий сплавом цинк-марганец и их коррозионные свойства. Рукопись деп. в УкрНДНТИ 10.01.91 № 114-Ук 91 стр.1-17, Киев, 1991
- Данилов Ф.И., Сухомлин Д.А. Elektrodeposition of Coatings by Zink-Manganese alloy and Their Corrosion Properties. Thesis 1-st R. Agladze International Simposium on elektrochemistry of Manganese, Tbilisi, 1991
- Данилов Ф.И., Сухомлин Д.А., Герасимов В.В., Попович В.А. Эффективный защитный слой для стальных изделий. Тез. докладов Украинской республиканской научно-технической конференции "Химическая и электрохимическая обработка проката", Днепропетровск, 1991, с.23
- Данилов Ф.И., Сухомлин Д.А., Герасимов В.В., Попович В.А. Электроосаждение сплава цинк-марганец. Москва: изд. Наука "Электрохимия", 1992, том № 28, стр. 217-220
- Данилов Ф.И., Панасенко С.А., Сухомлин Д.А. Изучение особенностей защитного действия покрытий сплавом Zn-Mn. М., "Гальванотехника и обработка поверхности", № 3-4, 1992, стр.

АНБ им. В. Стефановича
АН УРС

Данилов

469690

Ав 26.566

Ав 26.566

1992 г. Заказ № 396 Объем 1,25 п.л. Тираж 100 экз.
Формат 60x84 1/16. Ротапринт ДЭИ Изобретения им. В.И.Ленина, 18.