

УДК 544.653:537.311.6

ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА С ПАВ

**Высоцкая Н.А., Кабылбекова Б.Н., Бекжигитова К.А.,
Спабекова Р.С., Мусаев Д.М., Жанабекова Р.С.**

*Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауэзова, Шымкент,
e-mail: vysockaya42@mail.ru, balzhan.kbn@bk.ru, bka1964@mail.ru,
Roza314@mail.ru, jumat.mm@mail.ru, raxi@mail.ru*

Современная гальванотехника использует различные приемы и способы для получения высококачественных металлических покрытий на защищаемой от коррозии металлической и неметаллической поверхности. Гальванические цинковые покрытия в настоящее время находят широкое применение для защиты изделий от коррозии, что обусловлено простотой и дешевизной процесса их получения, а также областью их широкого использования. Внешний вид и защитные свойства цинковых гальванопокрытий значительно улучшаются при введении в составы их электролитов различных поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые способствуют осаждению на защищаемых изделиях равномерных, плотных, с блеском покрытий при высокой скорости их осаждения из простых сульфатных электролитов, относительно дешевых, по сравнению с комплексными дорогостоящими электролитами, в отдельных случаях токсичными. Объектом исследования является процесс электроосаждения цинка из простых сульфатных электролитов цинкования с различными ПАВ: лимонной кислотой, тиомочевинной и уротропином в широком интервале плотности тока, при значении pH электролита 3,5–4,5, а также установление качества цинковых покрытий методом энергодисперсионного и электронно-микроскопического анализа. Полученные беспористые, плотные, светлые цинковые покрытия, из простых, нетоксичных электролитов, эксплуатирующиеся в агрессивных средах, смогут противостоять коррозии. Полнота картины качества полученных цинковых покрытий и их внешнего вида подтверждена исследованиями с помощью растрового электронного микроскопа марки JSM-6₄₉₀LV с системами энергодисперсионного микроанализа INSA Energy и структурного анализа HKL-Basic с полезным увеличением 300 000.

Ключевые слова: электролиты цинкования, ПАВ, энергодисперсионный анализ

CHARACTERISTICS OF ZINC COATINGS OBTAINED FROM ACID ELECTROLYTE WITH SURFACTANTS

**Vysotskaya N.A., Kabylbekova B.N., Bekzhigitova K.A.,
Spabekova R.S., Musaev D.M., Zhanabekova R.S.**

*South-Kazakhstan State University named after M. Auezov, Shymkent, e-mail: vysockaya42@mail.ru,
balzhan.kbn@bk.ru, bka1964@mail.ru, Roza314@mail.ru, jumat.mm@mail.ru, raxi@mail.ru*

Modern galvanic technique uses various techniques and methods for obtaining high-quality coatings with metals protected from corrosion by metallic and nonmetallic surfaces. Galvanic zinc coatings are now widely used, which is due to the simplicity and cheapness of the process for their production, as well as the scopes of their use. The appearance and protective properties of zinc galvanoplasting are significantly improved by introducing into the compositions of their electrolytes various surfactants, which contribute to the deposition on the protected products uniform, dense, with gloss coatings at a high rate of deposition of simple sulfate electrolytes, relatively cheap, compared with complex expensive electrolytes, in some cases toxic. The object of the study is the process of electrodeposition of zinc from simple zinc sulfate electrolytes with different surfactants: citric acid, thiourea and urotropine in a wide range of current density, at pH value of electrolyte 3.5–4.5, as well as the establishment of zinc quality coatings by the method of energy dispersive and electron microscopic analysis. The obtaining non-porous, dense, light zinc coatings, from simple, non-toxic electrolytes, exploited in aggressive environments, will be can providing resistance to corrosion. The completeness of the quality picture of zinc coatings and their appearance is confirmed by the researching with the help of a scanning electron microscope brand JSM-6490LV with INSAEnergy energy dispersive microanalysis systems and HKL-Basic structural analysis with a useful increase of 300,000.

Keywords: galvanizing electrolytes, surfactants, energy-dispersive analysis

Из металлических покрытий в мировой практике наиболее широко применяют цинковые, на долю которых приходится примерно половина всех металлических покрытий, получаемых электролитически. По объему и номенклатуре защищаемых от коррозии металлических и неметаллических изделий цинковым покрытиям нет равных [1, 2].

Химические, механические и физико-химические свойства электролитических

цинковых покрытий зависят от режима процесса электролитического цинкования, состава электролита, а также от природы ПАВ, вводимых в электролиты в качестве добавок [3–5]. При электроосаждении цинка на стальную основу из простых сульфатных растворов образуются светло-серые или матовые, в меру равномерные покрытия. Выход по току около 100%. Однако введение в электролит ПАВ сохраняет не только

высокий выход по току цинка, но изменяет внешний вид покрытия и его структуру: от полублестящих до блестящих и беспористых, с хорошей адгезией к основе [6–8].

Металлические гальванопокрытия, защищающие изделия от коррозии, должны удовлетворять ряду требований: покрытия должны обладать мелкой структурой, малой пористостью, быть плотными и равномерными по толщине, обладать хорошей адгезией к материалу защищаемого изделия, а также иметь хороший внешний вид – быть блестящими и светлыми, без дендритов и пригаров. Для удовлетворения перечисленных требований к гальваническим покрытиям необходимо определить режим процесса электроосаждения: плотность тока, температуру, циркуляцию электролита во избежание появления мути и, что особенно важно, подобрать в электролит эффективные поверхностно-активные вещества – ПАВ [9, 10].

Ввиду низкой рассеивающей способности простых кислых электролитов степень распределения тока и металла на защищаемой поверхности изделия неравномерная. Для повышения рассеивающей способности кислых электролитов в состав электролитов вводятся ПАВ, обладающие также выравнивающей способностью. Способность ПАВ улучшать качество цинковых покрытий, полученных из простых кислых электролитов цинкования, показана в работах авторов [11, 12].

Цель исследования: получение качественных цинковых покрытий из простых сульфатных электролитов цинкования, содержащих ПАВ, способных противостоять коррозионному воздействию агрессивной среды. В качестве ПАВ были испытаны: лимонная кислота, тиомочевина и уротропин в режиме плотности тока от 0,5 до 3 А/дм², при постоянно фиксируемом значении pH электролита в пределах 3,5–4,5.

Материалы и методы исследования

Материалом исследования были электролиты, составленные из солей марки «хч» – сульфат цинка, сульфат натрия, сульфат алюминия, аноды из электролитного цинка высокой чистоты, катоды стальные марки СТ 3, ПАВ.

Для полноты картины качества полученных цинковых покрытий и их внешнего вида проводились исследования поверхности и структуры цинковых покрытий, полученных из электролитов без ПАВ и с ПАВ с помощью растрового электронного микроскопа марки JSM-6₄₉₀LV с системами энергодисперсионного микроанализа INSA Energu и структурного анализа HKL – Basicc полезным увеличением 300 000. Рассчитывалась толщина полученных цинковых покрытий, исследовалась их пористость.

Для четкой картины разницы в покрытиях сравнивались показатели, характеризующие цинковые покрытия, полученные из электролитов без ПАВ и с ПАВ.

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 приведены показатели качества цинковых покрытий, полученных из электролита цинкования без ПАВ

Цинковые покрытия, полученные из электролита без ПАВ, крупнокристаллические, пористые, с невысоким выходом по току (65–75%). Причем с повышением плотности тока покрытия темнеют, отслаиваются, по краям покрытия образуются темные пригары.

Элементный состав цинковых покрытий, описанных с помощью электронного микроскопа одного из участков покрытия для условий плотности тока 0,5 А/дм², приведен на рис. 1.

Таблица 1

Качество покрытий и ВТ цинка в электролите без ПАВ

I _к , А/дм ²	ВТ, %	Внешний вид покрытия цинка	Толщина, мкм	Пористость	Данные растрового электронного микроскопа JSM-6490LV	
					% примеси в покрытии	% Zn в покрытии
0,5	76,6	Серый, Крупнокристаллический	24,8	Пористый	C, O, Al, Fe – 10,15	89,85
1	76,1	Серый, Крупнокристаллический	23,5	Пористый	C, O, Al, Si, S, Ca – 13	87,0
2	65,4	Светло-серый, мелкокристаллический	13,6	Пористый	C, O, Al, Si, S, Ca – 18	82
3	56,2	Тёмно-серый, по краям отслаивается с пригарами	22,3	Пористый	C, O, Al, Si, S, Ca – 16,93	83,07

Как видно из рис. 1 и табл. 1, цинковые покрытия в исследованном интервале плотностей тока серые, крупнокристаллические, пористые. На отдельно взятом участке виден пригар по краю покрытия, четко просматривается пористость покрытия. Выход по току в пределах 76–56%.

Низкий выход по току указывает на неприемлемость получения цинковых покрытий в электролитах без ПАВ.

Структура и элементный состав цинкового покрытия, полученного из кислого электролита с добавкой лимонной кислоты при $i = 0,5$ и 1 А/дм^2 , приведены на рис. 2 и 3.

Показатели качества цинковых покрытий, полученных из электролита с добавкой лимонной кислоты, приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 и рис. 2 и 3 видно, что положительное влияние на качество цинковых покрытий и выход по току цин-

ка лимонная кислота оказывает только при плотностях тока 1 А/дм^2 .

При более высоких плотностях тока осадки приобретают крупнокристаллическую структуру, увеличивается их пористость, покрытия темнеют, происходит частичное отслоение покрытия, наблюдается снижение выхода по току цинка. Данные электронного микроскопа показывают содержание цинка в покрытии, но высокие значения не могут отражать качество покрытия.

В табл. 3 и на рис. 4 приведены данные качественных показателей цинковых покрытий, полученных из электролита с добавкой тиомочевины.

Как видно из табл. 3 и рис. 4, добавка в электролит тиомочевины не оказывает положительного влияния на качество цинковых покрытий и выход по току цинка. Покрытия темные, пористые, выход по току цинка невысокий.

Элемент	Весовой %
C	7,62
O	1,53
Al	0,21
Fe	0,79
Zn	89,85

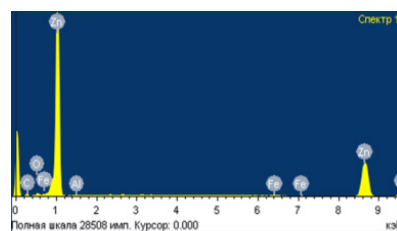
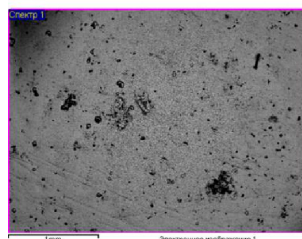


Рис. 1. Цинковое покрытие и его элементный состав из электролита без ПАВ

Элемент	Весовой %
C	7,31
O	1,63
Al	0,20
S	0,07
Fe	0,08
Zn	90,71

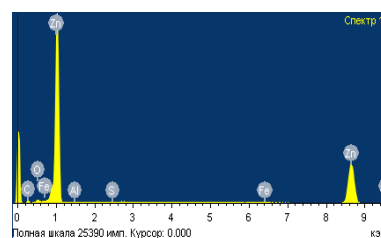
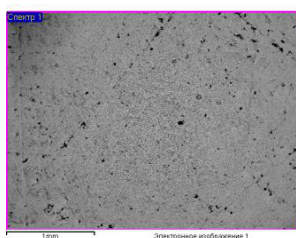


Рис. 2. Цинковое покрытие и его элементный состав при $i = 0,5 \text{ А/дм}^2$

Элемент	Весовой %
C	8,93
O	1,71
Al	0,18
Si	0,10
S	0,08
Fe	0,09
Zn	88,92

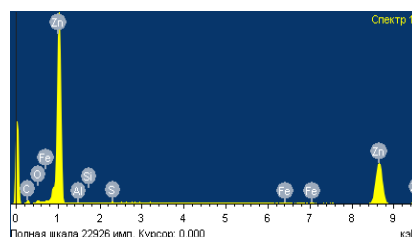
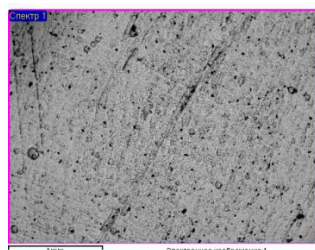


Рис. 3. Цинковое покрытие и его элементный состав при $i = 1,0 \text{ А/дм}^2$

Таблица 2

Качество покрытий и ВТ цинка в электролите с добавкой лимонной кислоты

I_k , А/дм ²	ВТ, %	Внешний вид покрытия цинка	Толщина, мкм	Пористость	Данные растрового электронного микроскопа JSM-6490LV	
					% примеси в покрытии	% Zn в покрытии
0,5	78,6	Светло-серый, средней кристалличности	24,8	Слегка пористый	С, O, Al, Fe – 10,15	89,85
1	87,1	Светлый, равномерный, мелкокристаллический	23,5	Беспористый	С, O, Al, Si, S, Ca – 13	87,0
2	73,4	Светло-серый, средней кристалличности	13,6	Слегка пористый	С, O, Al, Si, S, Ca – 18	82
3	66,2	Тёмно-серый, по краям отслаивается	22,3	Пористый	С, O, Al, Si, S, Ca – 16,93	83,07

Таблица 3

Качество покрытий и ВТ цинка в электролите с добавкой тиомочевины

I_k , А/дм ²	ВТ, %	Внешний вид покрытия цинка	Толщина, мкм	Пористость	Данные растрового электронного микроскопа JSM-6490LV	
					% примеси в покрытии	% Zn в покрытии
0,5	71,6	Темно-серый, без пригаров и пятен	16,04	Пористый	С, O, Al, S, K, Fe – 32,06	67,94
1	73,0	Светло-серый, без пригаров и пятен	15,88	Пористый	С, O, Al, S, K, Fe – 34,16	65,84
2	68,2	Серый, без пригаров и пятен	15,72	Слабо пористый	С, O, Al, S, Fe, K – 40,24	59,76
3	69,3	Тёмно-серый, по краям пригары	16,64	Слабо пористый	С, O, Al, S, K – 26,92	73,07

Элемент	Весовой %
С	8,23
О	2,11
Al	0,19
S	0,09
Fe	0,09
Zn	89,30

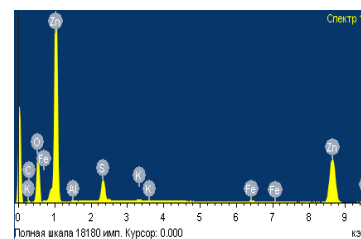
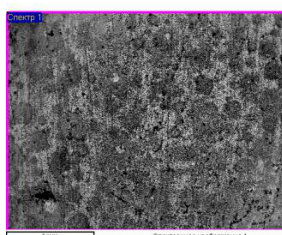


Рис. 4. Цинковое покрытие и его элементный состав при $i = 0,5$ А/дм²

Элемент	Весовой %
С	5,78
О	20,73
Al	0,32
S	4,43
K	0,26
Fe	0,54
Zn	67,94

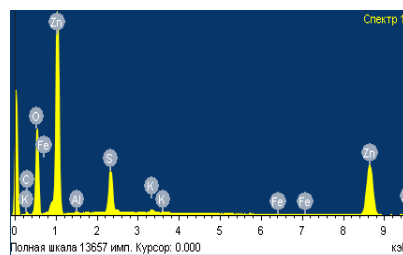
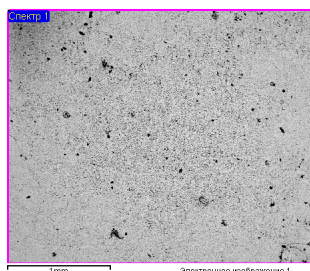


Рис. 5. Цинковое покрытие и его элементный состав при $i = 1$ А/дм²

Таблица 4

Качество покрытий и ВТ цинка из электролита с добавкой уротропина

I _k , А/дм ²	ВТ, %	Внешний вид по- крытия цинка	Тол- щина, мкм	Пористость	Данные растрового электронного микроскопа JSM-6490LV	
					% примеси в покрытии	% Zn в покрытии
0,5	97,0	Светлый, без пятен	19,68	Беспористый	C, O, Al, S, Fe – 16,37	83,63
1	99,6	Светлый, без пятен	18,36	Беспористый	C, O, Al, S, Fe – 12,8	87,2
2	98,2	Светлый, без пятен	23,24	Беспористый	C, O, Al, S, Fe – 10,7	89,30
3	80,7	Светло-серый	18,2	Слабопористый	C, O, Al, S, Fe – 15,7	84,3

Данные исследований влияния ПАВ на качество цинковых покрытий с добавкой в электролите уротропина приведены в табл. 4: толщина, пористость, выход по току цинка.

Из данных табл. 4 и рис. 5 видно, что цинковые покрытия с добавкой уротропина светлые даже при высоких плотностях тока, беспористые, с высоким выходом по току цинка в интервале плотности тока от 0,5 до 2 А/дм². И только при повышении плотности тока до 3 А/дм² в покрытии цинка появляются поры.

Сравнивая и обобщая полученные результаты исследований по влиянию ПАВ на качество цинковых покрытий, можно с уверенностью сказать, что качественные цинковые покрытия можно получить, используя в качестве ПАВ лимонную кислоту и уротропин. Однако добавка лимонной кислоты эффективна только при низких плотностях тока. Только при плотности тока 1 А/дм² покрытия цинка светлые, выход по току выше 80%. Более эффективна добавка уротропина. Даже при повышенных плотностях тока покрытия светлые, беспористые, выход по току близок к 100%. Невысокое качество цинковых покрытий с добавкой тиомочевины в электролите, вероятно, можно объяснить наличием в ее составе сульфидной серы, которая блокирует активные центры, вызывая кристалличность и пористость покрытия.

Выводы

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Проведен процесс получения гальванопокрытий цинка из простых кислых электролитов цинкования без ПАВ. Показана структура цинковых покрытий (пористость, кристалличность, ВТ).

2. Проведен процесс получения гальванопокрытий цинка из простых кислых электролитов цинкования с ПАВ. Показана микроструктура цинковых покрытий, полученная с помощью энергодисперсионного анализа (пористость, кристалличность, ВТ).

3. Подобрано и рекомендовано эффективное ПАВ в электролите цинкования, позволяющее получать качественные цинко-

вые покрытия с высоким выходом по току, беспористые, мелкокристаллические.

4. Энергодисперсионный электронно-микроскопический анализ элементного состава цинковых покрытий, полученных как без ПАВ так и с ПАВ, на электронном растровом микроскопе, приведен на рис. 1–5.

5. Полученные данные исследований по подбору ПАВ в электролиты цинкования позволяют рекомендовать эффективное ПАВ (уротропин) для получения качественных цинковых покрытий в режиме плотности тока 1 и 2 А/дм².

Список литературы

1. Высоцкая Н.А., Джолдасова Ш.А., Сырманова К.К. Влияние различных факторов на внутренние напряжения осадков кадмия, меди и цинка // Наука и образование Южного Казахстана. 2008. № 3 (68). С. 62–64.
2. Сагаев М.С., Высоцкая Н.А., Наурызова С.З., Кошкарбаева Ш.Т., Журавлев Г.Н. Роль инновационных технологий при получении композиционных гальванопокрытий // Наука и образование Южного Казахстана. 2011. № 2 (88). С. 115–118.
3. Минин М.В., Соловьева Н.Д. Кинетика электровосстановления цинка из сульфатного электролита в присутствии ПАВ // Вести СГТУ. 2013. № 1. С. 57–62.
4. Минин М.В. Разработка усовершенствованной технологии электроосаждения цинковых покрытий с применением модифицированных составов электролита: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Саратов, 2013. 19 с.
5. Иванов В.В., Балакай В.И., Щербак И.Н., Арзуманова А.В., Старунов А.В., Мурзенко К.В. Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля // Успехи современного естествознания. 2015. № 1. С. 1335–1338.
6. Muralidhara H.V., Naik A.Y. Research of zinc coatings nanotechnology. Bull. mater. sci. 2008. vol. 31. no 4. P. 585–591.
7. Ильин В.А., Семенычев В.В., Налетов Б.П., Салахова Р.К., Тюриков Е.В. Способ нанесения цинковых покрытий. Патент РФ № 238928. 2011.; опубл. 20.05.2010.
8. Владимиров В.Ф., Каткова Е.А. Электролит блестящего цинкования. Патент РФ № 2007114428/02.; опубл. 10.01.2009.
9. Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П., Ягниченко Н.В., Киреев Ю.И., Киреева Т.Н. Способ нанесения гальванических покрытий цинком. Патент РФ № 2400570.; опубл. 27.09.2010.
10. Muralidhara H.V., Naik A.Y. Electrochemical deposition of nanocrystalline Zn on a steel substrate from an acid zinc solution. Surface and coal. 2008. T. 202. № 14. P. 3403–3412.
11. Высоцкая Н.А., Кабылбекова Б.Н., Исабаева К., Битанова Г.А. Подбор ПАВ в электролиты цинкования // Ауэзовские чтения-16: четвертая промышленная революция: новые возможности модернизации Казахстана в области науки, образования, культуры: тезисы докл. Междунар. научно-практической конф. Шымкент, 2018. Т. 6. С. 89–92.
12. Кабылбекова Б.Н., Бекжигитова К.А., Тастанбеков Б.И., Карынбаева М.П. Характеристика цинковых покрытий, полученных из кислого электролита в присутствии комбинированных ПАВ // Ауэзовские чтения-16: четвертая промышленная революция: новые возможности модернизации Казахстана в области науки, образования, культуры: тезисы докл. Междунар. научно-практической конф. Шымкент, 2018. Т. 6. С. 147–150.