

Изобретение относится к области электрохимического осаждения металлических покрытий, в частности к области электролитического нанесения защитно-декоративных цинковых покрытий, и может быть использовано в гальванических производствах предприятий различных отраслей народного хозяйства.

Цинковые покрытия являются наиболее распространенным видом покрытий в гальванотехнике. Совершенствование технологий цинкования диктуется необходимостью повышения скорости осаждения металла, низкой рассеивающей способностью электролита, а следовательно плохим распределением цинка по поверхности покрываемого изделия, требованиями дальнейшего улучшения функциональных свойств осадков, а также экологическими проблемами производств, имеющих гальванические цеха.

Известно (1. Защита от коррозии. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. ГОСТ 9.305 - 84. - М.: Изд-во стандартов, 1990. - С.140 - 147; 2. Бахвалов Г.Т. Новая технология электроосаждения металлов. - М.: Металлургия, 1966. - С.96) электроосаждение цинковых покрытий в хлоридно-аммонийном электролите на постоянном токе.

Однако этому процессу характерен недостаток, заключающийся в том, что цинк осаждается на низкой плотности тока порядка 1 А/дм^2 , и тем самым при низкой скорости, равной $0,19 - 0,21 \text{ мкм/мин}$.

Известен способ (3. Paatsh W. Galvanotechnik mit Strompulsen. - Metalloferfläche, 1987, v.41, №1, s.39 - 43; 4. Костин Н.А. Влияние частоты импульсного тока на скорость осаждения, структуру и некоторые свойства осадков // Электрохимия. - 1985. - Т.21. - №4. - С.444 - 449) электроосаждения цинка в хлоридно-аммонийном электролите на униполярном импульсном токе амплитудой $20 - 400 \text{ А/дм}^2$ при длительности импульсов $0,02 - 1,0 \text{ мс}$ и частоте $20 - 1000 \text{ Гц}$.

Недостатком этого способа является низкая рассеивающая способность электролита и тем самым плохое распределение цинка по поверхности изделий, особенно рельефных (III - й группы сложности). Вследствие этого осаждение цинка таким способом нецелесообразно ни при какой частоте (5. Костин Н.А. Влияние частоты импульсного тока на рассеивающую способность некоторых электролитов // Защита металлов. - 1983. - №3. - С.482 - 484).

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому положительному эффекту является способ нанесения никелевых покрытий (Авт. св. СССР №1110825, кл. C25D05/18, опубл. Бюл. №32, 1984), в котором электроосаждение металла осуществляют чередующимися пачками импульсов униполярного тока, при этом в нечетных пачках следуют импульсы длительностью $10 - 20 \text{ мкс}$ с частотой $2000 - 4000 \text{ Гц}$, а в четных - длительностью $600 - 1000 \text{ мкс}$ с частотой $40 - 60 \text{ Гц}$ при продолжительности нечетных и четных пачек $6 - 12$ и $5 - 9 \text{ с}$ соответственно.

К недостаткам этого способа (прототипа) следует отнести низкую рассеивающую способность электролита, а следовательно, плохое распределение металла по поверхности изделия. Указанное

обусловлено низкой поляризуемостью катода $\frac{dE}{dj}$ (где E - катодный потенциал, а j - плотность поляризующего тока). При электролизе на нечетных высокочастотных пачках поляризуемость составляет $0,5 - 1,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что объясняется короткой длительностью импульсов ($10 - 20 \text{ мкс}$) и тем самым невозможностью нарастания потенциала до наибольшего своего значения. При осаждении на четных низкочастотных пачках поляризуемость не превышает $1,0 - 1,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, что обусловлено необходимостью использования в этих пачках импульсов высоких амплитуд тока (до $200 - 300 \text{ А/дм}^2$) и сравнительно меньшей степенью возрастания потенциала при увеличении плотности тока. Причем указанное снижение поляризуемости катода не компенсируется уменьшением выхода цинка по току при увеличении рабочей плотности тока и поэтому распределение металла, как и распределение тока, невысокое.

Сущность изобретения заключается в том, что электроосаждение цинковых покрытий осуществляют последовательным чередованием пачек импульсов униполярного тока и ступеней постоянного тока, при этом в пачках следуют импульсы амплитудой плотности тока $150 - 200 \text{ А/дм}^2$, частотой $100 - 1000 \text{ Гц}$, длительностью импульсов $0,025 - 0,2 \text{ мс}$, продолжительностью тока в пачках $8 - 10 \text{ с}$, в ступенях плотностью тока $0,8 - 1,0 \text{ А/дм}^2$ и продолжительностью тока в каждой ступени $18 - 20 \text{ с}$.

Задачей, решаемой данным изобретением, является одновременное повышение скорости осаждения и равномерности распределения цинковых покрытий, наносимых преимущественно из хлоридно-аммонийных электролитов.

За время протекания пачки импульсов униполярного тока частотой $100 - 1000 \text{ Гц}$ и амплитудой $150 - 200 \text{ А/дм}^2$ микрослой цинка толщиной $90 - 100 \text{ нм}$ осаждается с высокой скоростью, равной $0,8 - 0,9 \text{ мкм/мин}$. Положительное влияние поляризующих импульсов высокой частоты на скорость осаждения металлов обсуждалось в ряде работ, в том числе (6. Zamb V. Electroplating with current pulses in microsecond range. Plating, 1969, v.56, №8, p.909 - 913; 7. Шульгин Л.П. Электрохимические процессы на переменном токе. - Л.: Наука, 1974. - 70с.). За время действия пачки импульсов также происходит создание рельефной поверхности на подложке, которая совместно с совершенной аксиальной текстурой **[1120+1122]** микрослоя цинка благоприятно сказывается на прочности сцепления осадка с основой. Однако вследствие высокой амплитуды ($150 - 200 \text{ А/дм}^2$), короткой длительности ($0,025 - 0,2 \text{ мс}$) поляризующих импульсов и инерционности изменения катодного потенциала, рассеивающая способность электролита по току в этом режиме низкая, равная $20 - 25\%$, что влечет за собой неравномерное распределение цинка по поверхности покрываемого изделия.

За время протекания через электролизер ступени постоянного тока плотностью $0,8 - 1,0 \text{ А/дм}^2$ электроосаждается равномерный микрослой цинка толщиной $90 - 100 \text{ нм}$. Высокая равномерность микрослоя обусловлена тем, что рассеивающая способность электролита в режиме постоянного тока достигает $35 - 39\%$ и является результатом невысокой плотности тока осаждения ($0,9 - 1,0 \text{ А/дм}^2$) и возможности катодного потенциала возрасти до наибольшего (для данной плотности) своего значения.

Последовательное сочетание в предлагаемом способе пачек импульсов униполярного тока и ступеней постоянного тока обеспечивает электроосаждение с высокой скоростью равномерных цинковых покрытий,

Кроме этого, микрослоистость всего гальваноосадка снижает его пористость и повышает механические свойства. Создание покрытий, состоящих из тонких, насыщенных дефектами (кристаллического строения) слоев и отличающихся модулями упругости, способствует созданию высокопрочных покрытий. В цинковых осадках, полученных согласно предлагаемому способу внутренние напряжения значительно уменьшаются за счет того, что осаждение микрослоев металла ступенями постоянного тока происходит при меньшем катодном перенапряжении, в результате структура слоя цинка формируется более равновесной.

Интервал частоты (100 - 1000 Гц) пачек импульсов обусловлен характером зависимости допустимой (по декоративному виду осадка) рабочей плотности тока от частоты поляризующих импульсов: допустимая плотность, а следовательно и скорость осаждения, увеличивается и почти достигает "плато", соответствующего 4 - 4,3 А/дм² при частоте 100 Гц. При частоте более 1000 Гц наблюдается уменьшение рабочей плотности тока. Это обусловлено, вероятно, тем, что длительность импульсов в пачке, соответствующая этой (1000 Гц) частоте и равная 0,025 мс, равна минимальной, критической длительности для данного раствора, при которой в полной мере протекает электролиз. Как известно (8. Товбин М.В., Товбин А.В. О механизме действия постоянного импульсного тока на растворы электролитов // Украинский химич. журнал. - 1956. - Т.22. - №2. - С.146 - 152), в процессе электролиза в импульсе разряжаются прежде всего "активные" ионы, обладающие определенной избыточной энергией. Кроме этого при частоте поляризующих импульсов более 1000 Гц параметры внутренней структуры и физико-механические свойства цинковых покрытий, формируемых импульсным и постоянным током, практически одинаковы, то есть нивелируются преимуществами импульсных режимов электролиза.

Нижний предел (0,025 мс) интервала длительности импульсов в пачке (0,025 - 0,2 мс) обусловлен тем, что он практически, как указывалось выше, равен критической длительности импульсов для хлоридно-аммонийных электролитов, равной 0,02 - 0,025 мс, ниже которой начинается снижение выхода цинка по току и скорости его осаждения. Верхний предел не должен превышать 0,2 мс, так как в противном случае, при принятых частоте и амплитуде импульсов, значение рабочей плотности тока осаждения будет превышать предельный диффузионный ток катода, равный 4 - 4,5 А/дм².

Интервал амплитуды импульсов в пачке (150 - 200 А/дм²) обусловлен тем, что верхний предел не должен превышать 200 А/дм², так как в противном случае допустимое (по товарному виду) значение плотности тока превысит предельный катодный ток. При амплитуде ниже 150 А/дм² заметно снижается скорость осаждения цинка.

Величина плотности в ступенях постоянного тока, равная 1,0 А/дм², является наибольшей исходя из критерия качества осадка и значения катодного потенциала, обеспечивающего высокую поляризуемость катода, а следовательно, высокую рассеивающую способность электролита, равную 35 - 38%. При плотности постоянного тока менее 0,8 А/дм² заметно снижается скорость осаждения.

Продолжительность протекания пачек импульсного тока (8 - 10 с) и ступеней постоянного тока (18 - 20 с) определяются необходимой толщиной (90 - 100 нм) микрослоев, влияющих на структуру и физико-механические свойства всего покрытия, а также условием обеспечения скорости его осаждения. Увеличение длительностей пачки импульсного тока более 8 с и ступени постоянного тока более 20 с приводит к большей толщине микрослоев (для одной и той же общей толщины покрытия) и, тем самым, к уменьшению протяженности межслойных границ, что обуславливает снижение прочностных характеристик и микротвердости и увеличение внутренних напряжений. При меньших продолжительностях протекания пачек импульсов (менее 8 с) и ступеней постоянного тока (менее 18 с) осаждаются тонкие микрослои, что обуславливает формирование покрытия с большей пористостью, а в осажденном слое не успевает сформироваться совершенная аксиальная текстура $\{11\bar{2}0\} \parallel \{11\bar{2}2\}$, что приводит к снижению его прочностных характеристик и сцепления покрытия с основой. Также при меньшей, чем 8 с, длительности ступеней осаждение постоянным током не успевает выйти на установившийся режим, при котором наблюдается наибольшее значение электродного потенциала, что отрицательно сказывается на рассеивающей способности тока ступеней.

Пример. Электроосаждение цинковых покрытий осуществляли из хлоридно-аммонийного электролита состава, г/л: цинк хлористый - 180; аммоний хлористый - 300; кислота борная - 25; рН 5,0 - 5,2; t°С 20 - 25. Электроосаждение проводили на основу из стали Ст.3. Толщина покрытия составляла 15 - 20 мкм. Процесс осуществляли в описанных режимах (см. таблицу). Конкретные режимы осаждения и некоторые характеристики цинковых осадков в сопоставлении с известными способами приведены также в таблице. При этом скорость осаждения определяли весовым методом. Рассеивающую способность электролита измеряли с помощью целевой ячейки Моллера. Микротвердость покрытий измеряли прибором ПМТ-3 при нагрузке на индентор 10 г. Внутренние напряжения определяли рентгенографическим методом на установке ДРОН-2.

Наиболее эффективным следует считать режим 7 по предлагаемому способу (см. таблицу). Согласно ему предлагаемый способ по сравнению с прототипом позволяет повысить скорость осаждения цинковых покрытий от 0,42 до 0,74 мкм/мин, улучшить распределение металла от 31,5 до 44,6%.

Таблица

Способ электроосаждения	Параметры пачек поляризующих импульсов						
	амплитуда плотности тока А/дм ²	частота нечетной пачки Гц	длительность импульса нечетной пачки мс	время действия нечетной пачки с	частота четной пачки Гц	длительность импульсов четной пачки мс	время действия четной пачки с
1 Импульсным униполярным током	200	500	0 04	—	—	—	—
2 Постоянным током	—	—	—	—	—	—	—
3 Известный (прототип)	50	3000	0 041	8	50	0 75	6
4 Предлагаемый	100	1000	0 0133	7	—	—	—
5 "	120	1200	0,0167	12	—	—	—
6 "	130	100	0 15	11	—	—	—
7 "	180	600	0 04	10	—	—	—
8 "	200	300	0 1	9	—	—	—
9 "	220	70	0 28	9	—	—	—
10	250	50	0 3	6	—	—	—

Продолжение таблицы

	Способ электроосаждения	Параметры ступеней постоянного тока		Характеристика и свойства цинковых покрытий			
		плотность тока, А/дм ²	длительность действия ступени с	скорость осаждения, мкм/мин	рассеивающая способность электролита %	микротвердость покрытия, МПа	внутренние напряжения, МПа
1	Импульсным униполярным током	—	—	0.41	23.2	1100-1200	150
2	Постоянным током	1.0	—	0.2	39.2	850-900	110
3	Известный (прототип)	—	—	0.42	31.5	1500-1600	90
4	Предлагаемый	1.3	17	0.53	38.3	1000-1100	95
5		1.1	21	0.56	33.7	900-1000	105
6		0.8	17	0.41	32.1	1100-1200	110
7		1.0	19	0.74	44.6	1500-1600	85
8		0.4	29	осадок		некачественный	
9		0.7	16	0.45	35.1	1400-1500	90
10		0.6	18	0.43	30.7	1200-1300	120