

В. А. Плешков, Е. В. Плешкова

## ВЛИЯНИЕ ИОНОВ АЛЮМИНИЯ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С МАТРИЦЕЙ ИЗ ЦИНКА

Ключевые слова: нанодисперсный оксид кремния, адсорбционное взаимодействие.

Описаны закономерности образования КЭП при поверхностном взаимодействии дисперсной фазы с компонентами электролита.

Key words: Corrosion, multilayer systems, coulometry.

The regularity of corrosion behavior of multilayer systems of coatings and electrochemical methods of verification of their corrosion stability are described. The algorithm of an estimation of interquartile minimum value of corrosion stability is reviewed.

### Введение

Известны [1] стимуляторы и антагонисты процессов образования композиционных материалов электрохимических покрытий (КЭП) из электролитов – суспензий. В их числе упоминаются галогениды и ионы некоторых металлов. Однако, литературные данные относятся к процессам образования макро-КЭП (т.е. дисперсная фаза (ДФ) таких покрытий имеет размер частиц 0,1-5 мкм). При образовании ультра-микро-КЭП, содержащих включения истинно коллоидных размеров (5-100 нм), степень воздействия ионов на поверхность ДФ будет многократно возрастать. В этом случае возможно существенное изменение последней и, как следствие, появления возможности направленно изменять составы КЭП. В системах, где в качестве дисперсионной среды используются растворы электролитов, наиболее активно вступают в поверхностное взаимодействие ионы металлов с высокой степенью окисления, в частности, ионы алюминия [2]. В связи с этим, а также с трудностью образования КЭП, содержащих наноразмерные частицы  $\text{SiO}_2$  из не модифицированных электролитов [3], исследовался процесс образования КЭП  $\text{Zn-SiO}_2$  и роли при этом  $\text{Al}^{3+}$ -иона.

Предварительные попытки выделения покрытий с ДФ  $\text{SiO}_2$  из базового электролита не приводили к образованию КЭП. Содержание дисперсной фазы в покрытии ( $a_m$ ) при этом не превышали 0,1-0,2%.

На рисунке 1 приведены составы образующихся КЭП в зависимости от концентрации ионов алюминия в электролите.

Выявлено резкое возрастание величины  $a_m$  от 0,3% (с увеличением концентрации ионов алюминия от 1 до 7,5 моль/л) в растворе, содержащем 30 г/л  $\text{SiO}_2$  и до 2,5÷2,9% при 50 г/л  $\text{SiO}_2$ . В электролите, содержащем 10 г/л  $\text{SiO}_2$ , изменение величины  $a_m$  с ростом концентрации ионов  $\text{Al}$  (III) незначительно.

При дальнейшем увеличении концентрации ионов алюминия в первых двух случаях происходит торможение процесса осаждения частиц  $\text{SiO}_2$ . Содержание ДФ в покрытиях снижается до 0,1÷1% при концентрации  $\text{SiO}_2$  30 г/л и до 1,5÷2,3% при концентрации  $\text{SiO}_2$  50 г/л. При косвенном

определении содержания ДФ в покрытии выявлена сходная картина, при заметно больших значениях  $a_m$  (до трех и больше раз). Это связано, на наш взгляд, с образованием в объеме электролита и в около катодном пространстве основных соединений алюминия, поскольку рН гидроксидообразования иона алюминия согласно [8], для концентрации 0,01М составляет 4,0, что соответствует рабочим значениям рН и концентрации электролита. При прямом определении происходит растворение образующегося  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в используемой в качестве растворителя КЭП 10М  $\text{HCl}$ .

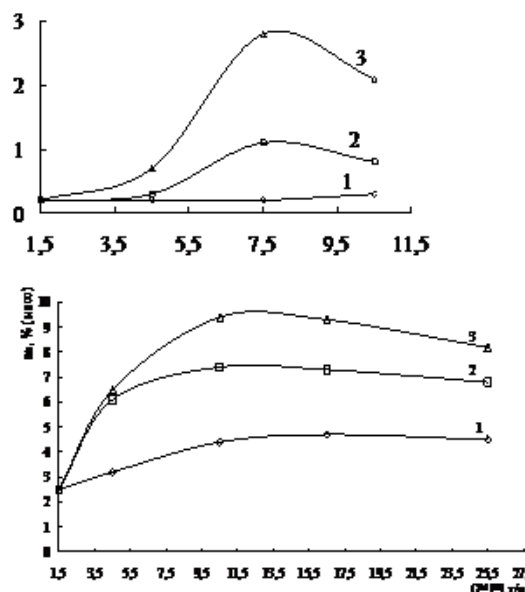


Рис. 1 – Изменение составов КЭП в зависимости от концентрации ионов  $\text{Al}$  (III): а – прямой метод; б – косвенный метод. Концентрация  $\text{SiO}_2$ , г /л: 1 – 10; 2 – 30; 3 – 50

В связи с изложенным проводилось определение изменения рН раствора в зависимости от концентрации ДФ и времени выдержки (рис 2.).

Выявлено увеличение рН раствора в начальное время (до 3-х ч), а затем его снижение. Последнее наиболее заметно наблюдается для случая с концентрацией  $\text{SiO}_2$  10 г/л. В растворах, содержащих 30-50 г/л  $\text{SiO}_2$ , в течение времени

происходит восстановление значений pH до исходных величин (3,0÷3,1).

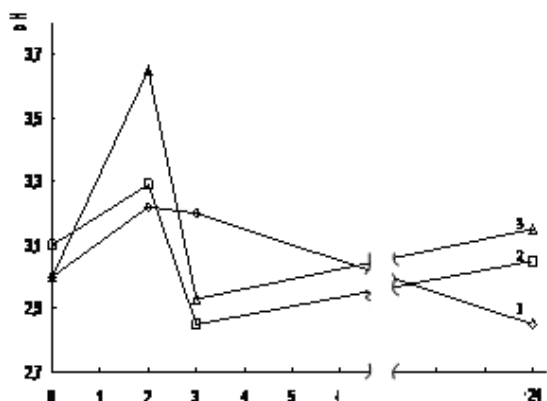
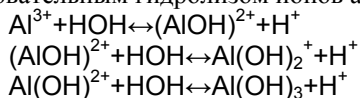


Рис. 2 – Зависимость изменений pH электролита от времени. Концентрация ионов Al (III) – 7,7 моль/л

Начальное увеличение pH раствора обязано, видимо, адсорбции протонов на поверхности гидроксильных групп  $\text{SiO}_2$ , вследствие наличия на поверхности последнего избыточного отрицательного заряда из-за частичной диссоциации с образованием силикат-ионов (внутренняя обкладка двойного электрического слоя). Дальнейшее уменьшение pH можно связать с последовательным гидролизом ионов алюминия:



Вследствие локального изменения pH в области двойного электрического слоя частиц  $\text{SiO}_2$  вероятно также образование основных соединений цинка. Однако, величины констант гидролиза сульфатов алюминия и цинка указывают на преимущественное образование  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Наличие в электролите разнородных дисперсных систем приводит к возникновению процесса гетерокоагуляции, причем выделяющиеся гидроксиды адсорбируются преимущественно на гетерофазных частицах примесей. Это может обуславливать выявленную стабилизацию pH суспензии. Кроме того, с укрупнением частиц ДФ может быть также связано увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  в покрытиях. Косвенным подтверждением сказанного могут служить данные реологических исследований суспензии. Из зависимостей изменения вязкости электролита от концентрации  $\text{SiO}_2$  видно (рис 3), что введение ионов алюминия приводит к увеличению вязкости суспензии. Точка гелеобразования в данном случае выражена более ярко, чем в электролите, не содержащем ионы алюминия.

Анализ соотношения условных «посадочных сечений» (S) негидратированных ионов при рабочих концентрациях ( $S_{\text{Zn}^{2+}} = 106 \cdot 10^{18} \text{ нм}^2$ ;  $S_{\text{Al}^{3+}} = 4,5 \cdot 10^{18} \text{ нм}^2$ ) ДФ при максимальных величинах  $a_m$  (сечение условных частиц  $\text{SiO}_2$  размером в  $135,51 \cdot 10^{18} \text{ нм}^2$ ) указывает на возможность достаточно высокого поверхностного

заполнения ( $\theta_{\text{теор.}} = 80\%$ ). Однако, известно, что адсорбционные процессы на аморфном оксиде кремния происходят только на его активных центрах.

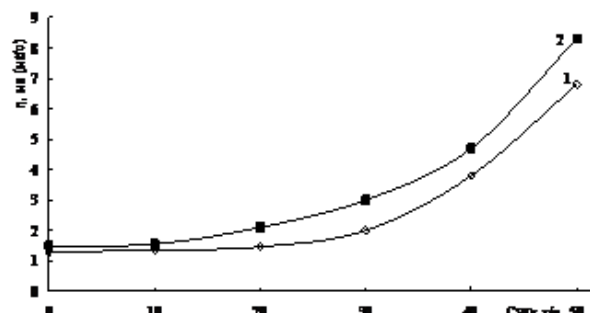


Рис. 3 – Изменение кинематической вязкости электролита. Концентрация ионов Al (III) моль/л: 1 – 0,2; 2 – 0,45

ими являются поверхностные силанольные группы ( $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ ). По различным данным на каждый  $1 \text{ нм}^2$  поверхности  $\text{SiO}_2$  приходится в среднем по пять  $\text{SiOH}$  – групп. Следовательно, поверхностное заполнение  $\text{SiO}_2$  даже при совместной абсорбции ионов алюминия и цинка не может превысить величины в 16%.

Кроме того, следует учитывать процесс коагуляции (гетерокоагуляции) суспензии в результате воздействия ионов алюминия. В данном случае возможна нетрадиционная коагуляция в области агрегативной неустойчивости [4] осложненная неаддитивным действием смеси электролитов. Почти двадцати пяти кратное превышение площади ионов  $\text{Zn}^{2+}$  над  $\text{Al}^{3+}$ -ионов указывает на вероятную адсорбцию на поверхности  $\text{SiO}_2$  только первых ионов. Однако данные анализа показывают, что с увеличением концентрации ионов алюминия происходит уменьшение величины адсорбции ионов цинка (рис 4) на поверхности дисперсной фазы.

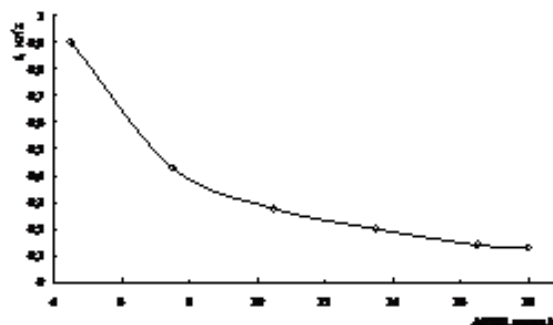


Рис. 4 – Адсорбция ионов цинка на поверхности  $\text{SiO}_2$

Это связано, на наш взгляд, с вытеснением ионов цинка с внешней обкладки двойного электрического слоя частиц  $\text{SiO}_2$  ионами алюминия вследствие более высокого заряда и меньшего радиуса последнего. Таким образом, в данном случае можно предположить одновременную адсорбцию ионов цинка и алюминия на поверхности  $\text{SiO}_2$ .

**Таблица 1 – Показатели коррозионных испытаний покрытий**

| Концентрация ионов Al (III) в электролите, моль/л | Массовый показатель коррозии, г/(м <sup>2</sup> ч) | Глубинный показатель коррозии, мм/год | Группа стойкости | Балл |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------|------|
| 0                                                 | 0,059                                              | 0,073                                 | Стойкие          | 4    |
| 4,5                                               | 0,0019                                             | 0,0024                                | Весьма стойкие   | 3    |
| 10,5                                              | 0,00065                                            | 0,0008                                | Весьма стойкие   | 2    |
| 16,5                                              | 0,00097                                            | 0,0012                                | Весьма стойкие   | 2    |
| 25,5                                              | 0,0014                                             | 0,0018                                | Весьма стойкие   | 2    |

Выявленный характер воздействия иона алюминия на процесс образования КЭП может обуславливать изменение свойств последних. В связи с этим были произведены коррозионные испытания покрытий в 3% растворе NaCl. Результаты экспериментов приведены в таблице 1. Выявлено, что покрытия, полученные из электролитов суспензий, содержащих ион алюминия, обладают заметно меньшей скоростью коррозии сравнительно с «чистыми» покрытиями.

Изменение стойкости рассматриваемых покрытий коррелирует с зависимостью содержания частиц дисперсной фазы в покрытиях от концентрации ионов алюминия в растворе. Соосаждаемые вместе с цинком наночастицы SiO<sub>2</sub> заполняют микронеровности подложки и, равномерно распределяясь по толщине покрытия, способствуют уменьшению протяженности межзеренных границ. Это, в свою очередь, приводит к снижению интенсивности межкристаллитных коррозионных процессов и увеличению стойкости покрытий.

### Литература

1. Р.С.Сайфуллин, Р.Е.Фомина, А.Р.Сайфуллин Об ингибиторах и стимуляторах образования композиционных электрохимических покрытий //Защита металлов. 1986. Т.22, №4, С.611
2. Ю.Г.Фролов, В.А.Касаткин, С.Б.Тарасов Абсорбция ионов на долях поликремниевой кислоты // Коллоид. Журнал. 1981. Т.43, №4. С.726
3. В.А.Плешков, А.Ш.Зарипова, Г.И.Мухамет-зянова. Физико-химические свойства молибденсодержащих композиционных электрохимических покрытий с матрицей из цинка //Вестник Казанского технолог. ун-та. 2010. №8 С.3092-305
4. Г.Н.Кузнецова, Т.В.Шакина. Структурные превращения дисперсного оксида кремния в процессах химического модифицирования //Коллоидн. Журн. 1987. Т.49. №14. С.655