

Т. Ю. Шевченко, Н. Д. Соловьева, Г. Г. Нечаев

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫЕ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия (КЭП), нестационарный режим электролиза, коллоидный графит ($C_{\text{колл}}$).

Настоящая работа посвящена изучению влияния режима электролиза на процесс нанесения цинка и КЭП на основе цинка из сульфатного и щелочного электролитов и изучению свойств получаемых покрытий. Установлены оптимальные параметры нестационарного режима электролиза, обеспечивающие получение равномерных, мелкокристаллических, обладающих хорошей коррозионной стойкостью, композиционных покрытий цинк – коллоидный графит.

Keywords: composite electrochemical coatings (CEC), non steady-state mode of electrolysis, colloidal graphite (C_{coll}).

The present work studies the effect of treatment on the process of electrolysis, the zinc coating and CEC-based zinc from sulphate and alkaline electrolytes and to study the properties of the coatings. Optimum parameters of a non steady-state mode electrolysis providing reception of uniform, fine-grained, corrosion resistance composite coating zinc – colloidal graphite were established.

Введение

Развитие новых отраслей промышленности и научно-технический прогресс невозможен без создания материалов, которые по своим физико-механическим и химическим свойствам превосходят традиционно применяемые. В этой связи создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из актуальных направлений современной гальванотехники [1].

В настоящее время использование в процессах электролиза переменного тока, толчка тока, перерыва тока обусловило создание нового научного направления в электрохимии - нестационарного электролиза. Применение нестационарного тока в гальванотехнике при электроосаждении металлов и сплавов, прежде всего, позволяет расширить спектр их эксплуатационных свойств: повысить адгезию покрытия с основой, уменьшить размер зерен, пористость, шероховатость и наводороживание, повысить твердость и износостойкость, увеличить коррозионную стойкость и защитную способность, повысить чистоту и электрическую проводимость, а также существенно улучшить другие физико-химические и функциональные свойства гальванических покрытий [2].

Экспериментальная часть

Целью настоящей работы явилось изучение процесса электроосаждения КЭП цинк – коллоидный графит при использовании нестационарного режима электролиза.

Электроосаждение КЭП на основе цинка проводилось на стальную основу (сталь 45 и сталь 08КТП) из кислого электролита цинкования состава: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 310 г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 75 г/л, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – 30 г/л, и щелочного электролита цинкования состава: ZnO – 10 г/л, $NaOH$ – 100 г/л [3]. Для получения КЭП на основе цинка в качестве дисперсной фазы использовался коллоидный графит ($C_{\text{колл}}$). Коллоидный графит - графит, полученный электрохимической обработкой порошков графита

[4], с размером частиц 1-10 мкм. Коллоидный графит вводился в виде дисперсии в количестве 0,5 - 15 мл/л. Для улучшения качества электроосаждаемых КЭП в состав щелочного электролита цинкования вводилась добавка поверхностно-активного вещества – полиэтиленполиамид в количестве 10 мл/л (ПЭПА) [5].

Рабочая поверхность стальных электродов подвергалась механическому шлифованию наждачной бумагой марки ГОСТ 10054-80. Дальнейшая подготовка поверхности осуществлялась двумя способами. Согласно первому способу подготовки поверхности электроды для электроосаждения покрытий из сульфатного электролита подвергались химическому обезжириванию в растворе состава, г/л: Na_2CO_3 – 40, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ – 40, $Na(OH)$ – 40 г/л в течение 120 сек и последующему травлению в растворе HCl – 150 г/л в течение 70 сек. Согласно второму способу подготовки поверхности для электроосаждения покрытий из щелочного электролита электроды подвергались электрохимической анодной активации в 10%-ном растворе едкого натра при температуре 50° С и плотности тока 5 А/дм² в течение 60 сек.

Электроосаждение КЭП $Zn-C_{\text{колл}}$ на стальную поверхность в нестационарном режиме проводилось при использовании катодных плотностей тока от 2,5 до 6 А/дм² (в сульфатном электролите) и от 2,5 до 8 А/дм² (в щелочном электролите). При использовании реверсивного режима анодная плотность тока варьировалась от 1 до 1,5 А/дм². Отношение времени катодной поляризации (t_k) ко времени анодной поляризации (t_a) составляло 20 с / 1 с, 12 с / 1 с, 1 с / 0,1 с, 1 с / 0,01 с. Поляризация осуществлялась с помощью потенциостатов IPC-2000, P-8S, разработанных на базе высококачественного операционного усилителя с управлением от встроенного микропроцессора с выходом на персональный компьютер. Потенциал рабочего электрода измерялся относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Катод имел рабочую поверхность 0,01 дм². Анодом служила цинковая пластина размером

0,2х0,2 дм. Толщина наносимого покрытия - 15 мкм. Для оценки защитной способности получаемого покрытия использовался экспресс метод путем снятия потенциодинамических кривых в 3 % растворе NaCl со скоростью развертки потенциала 4 мВ/с.

Морфология свежесозданного покрытия анализировалась путем фотографирования с помощью цифрового фотоаппарата CANON и микроскопа с микроскопа марки Axio Imager A2m при увеличении в 100, 1000 раз. Сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия осуществлялась с помощью микроскопа CMM-2000.

Согласно литературным данным [2] максимальная допустимая средняя плотность тока в режиме импульсного или реверсивного токов меньше, чем предельная диффузионная плотность постоянного тока, но, тем не менее, импульсный режим оказывается более эффективным с точки зрения скорости электроосаждения, чем постоянный ток. При использовании постоянного тока вести процесс осаждения компактного металла на предельной диффузионной плотности (i_d) (или близко к ней) не представляется возможным, тогда как на максимально допустимой плотности тока в импульсном или реверсивном режиме осаждаются покрытия требуемого качества [1]. Установлено, что в импульсном режиме шероховатость развивается медленнее, и поэтому средняя плотность тока может применяться и более высокая, в частности больше диффузионной (i_d).

Примеры $E - t$ кривых электроосаждения КЭП на основе Zn из суспензии, приготовленной на основе электролитов цинкования указанного выше состава, содержащей 2 мл/л $C_{\text{колл}}$ представлены на рисунках 1-2.

В таблице 1 представлена электропроводность растворов и суспензий осаждения цинка и КЭП на его основе. Из таблицы 1 следует, что с введением коллоидного графита происходит незначительное снижение проводимости. Одной из причин данного явления может быть адсорбция ионов электролита, в частности ионов Zn^{2+} на графите. Величина электрокинетического потенциала на частицах коллоидного графита в суспензии, содержащей его добавку в количестве 2 мл/л, составляет $\sim 0,01$ мВ в щелочном электролите и $\sim 0,007$ мВ в сернокислом электролите цинкования. Расчет произведен на основании результатов по электрофоретической подвижности частиц [6]. Наличие положительного электрокинетического потенциала позволяет предположить, что взаимодействие частиц коллоидного графита с поверхностью катода осуществляется электрофоретически и протекает через стадию адсорбции с последующим их заравниванием металлом матрицы (цинком).

Использование импульсного и реверсивного режима при электроосаждении КЭП Zn- $C_{\text{колл}}$, позволяет увеличить катодную плотность тока до 6 А/дм² при электроосаждении из сернокислого электролита и до 8 А/дм² из щелочного электролита и получить при этом мелкокристаллические осадки. Результаты сканирующей микроскопии, представленные на рисунках 3,4 свидетельствуют, что размер зерен электролитического цинка лежит в пре-

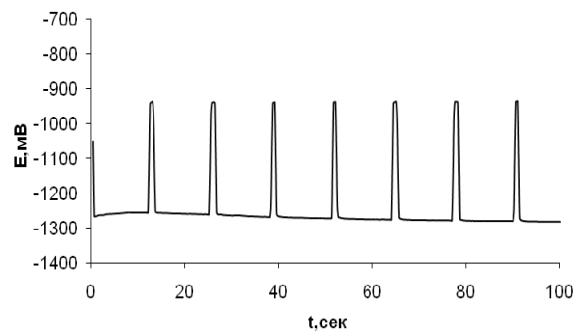


Рис. 1 - $E - t$ кривые электроосаждения КЭП Zn- $C_{\text{колл}}$ на сталь 08КПТ из электролита состава: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O - 310$ г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - 75$ г/л, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O - 30$ г/л, $C_{\text{колл}} - 2$ мл/л при $t = 25^\circ C$ в реверсивном режиме $i_k = 50 \text{ mA/cm}^2$, $i_a = 15 \text{ mA/cm}^2$, $t_k / t_a = 12 \text{ c} / 1 \text{ c}$

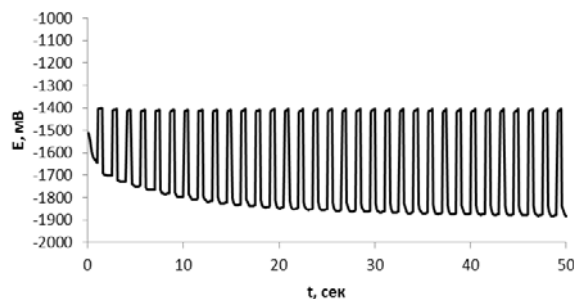


Рис. 2- $E - t$ кривые электроосаждения КЭП Zn- $C_{\text{колл}}$ толщиной 15 мкм на сталь 08КПТ из электролита состава: $ZnO - 10$ г/л, $NaOH - 100$ г/л, коллоидный графит-2 мл/л, ПЭПА-10 мл/л при $t = 25^\circ C$ в импульсном режиме $i_k = 60 \text{ mA/cm}^2$, $t_k / t_{\text{пауз}} = 1 \text{ c} / 0,5 \text{ c}$

Таблица 1 - Электропроводность (κ , См/см) растворов и суспензий осаждения Zn и КЭП Zn- $C_{\text{колл}}$

Состав электролита	Количество добавки дисперсной фазы (коллоидного графита), мл/л				
	0	2	5	10	15
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O - 310$ г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - 75$ г/л, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O - 30$ г/л	0,667	0,665	-	-	-
$ZnO - 10$ г/л, $NaOH - 100$ г/л, ПЭПА - 10 мл/л	0,276	0,269	0,270	0,261	0,259

делах от 100 да 600 нм. Можно предположить, что причиной образования более мелкокристаллической металлической фазы является изменение энергии межфазного взаимодействия при адсорбции частиц коллоидного графита, увеличение шероховатости, числа энергетически выгодных участков по-

верхности. Кроме того, на размер частиц металлической матрицы влияет плотность тока осаждения, длительность импульса и период между импульсами. Данное явление можно объяснить, пользуясь теорией кристаллизации. При электроосаждении кристаллизация обычно протекает в две стадии: образование новых зародышей и рост зародышей. Большая скорость зародышеобразования и медленный рост зародышей способствует образованию тонкого зерна. В общем и целом, более высокая плотность тока дает более высокое перенапряжение электроосаждения, что ускоряет зародышеобразование и тем уменьшает размер зерна [7,8].

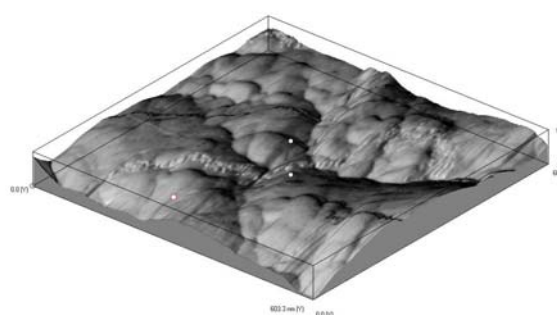


Рис. 3 - Объемное изображение поверхности образца КЭП Zn-С_{колл}, электроосажденного на сталь 08КПТ из электролита состава: ZnSO₄*7H₂O - 310 г/л, Na₂SO₄*10H₂O - 75 г/л, Al₂(SO₄)₃*18H₂O - 30 г/л, С_{колл} - 2мл/л при t 25°C в реверсивном режиме i_к = 60мА/см², i_а = 10мА/см², t_к / t_а = 20 с / 1 с

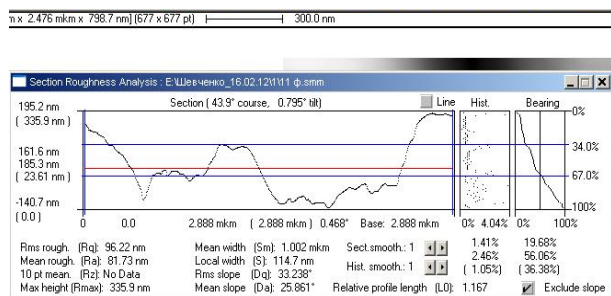


Рис. 4 - Профилеграмма поверхности образца КЭП Zn-С_{колл}, электроосажденного на сталь 08КПТ из электролита состава: ZnSO₄*7H₂O - 310 г/л, Na₂SO₄*10H₂O - 75 г/л, Al₂(SO₄)₃*18H₂O - 30 г/л, С_{колл} - 2мл/л при t 25°C в реверсивном режиме i_к = 60мА/см², i_а = 10мА/см², t_к / t_а = 12 с / 1 с

О защитной способности электроосажденных покрытий судили по области пассивного состояния на потенциодинамических кривых в 3 % растворе NaCl. В результате проведенных исследований было установлено, что защитная способность композиционных электрохимических покрытий, полученных в нестационарных режимах больше, чем чистого цинкового покрытия, осажденного в стационарном гальваностатическом режиме (табл. 2).

Таблица 2 - Область пассивного состояния цинкового покрытия и КЭП Zn – С_{колл} в 3% NaCl.

Режим электролиза	Состав электролита	Область пассивного состояния, В
Импульсный i _к = 65 мА/см ² ; t _к /t _п = 12 с/1с	ZnO – 10 г/л NaOH - 100г/л С _{колл} – 2мл/л ПЭПА – 10 мл/л	0,93
Реверсивный i _к = 60 мА/см ² ; i _а = 15 мА/см ² t _к /t _а = 12 с/1с	ZnSO ₄ *7H ₂ O - 310 г/л, Na ₂ SO ₄ *10H ₂ O – 75 г/л, Al ₂ (SO ₄) ₃ *18H ₂ O - 30 г/л С _{колл} – 2мл/л	0,75
Стационарный i _к = 60 мА/см ²	ZnO – 10 г/л NaOH - 100г/л ПЭПА – 10 мл/л	0,66
Стационарный i _к = 60 мА/см ²	ZnO – 10 г/л NaOH - 100г/л ПЭПА – 10 мл/л с последующим хроматированием в электролите состава: CrO ₃ – 125г/л H ₂ SO ₄ – 10 г/л	0,68

Заключение

В результате полученных экспериментальных данных было установлено, что покрытия Zn-С_{колл}, полученные в специально подобранном нестационарном режиме обладают большей коррозионной стойкостью, чем классическое цинковое покрытие, осажденное на постоянном токе, с последующим хроматированием.

Таким образом, установлена возможность получения КЭП на основе цинка с коллоидным графитом из сульфатного и щелочного электролитов, подобраны режимы нестационарного электролиза.

Литература

- 1) Р.С. Сайфуллин, Композиционные покрытия и материалы. Химия, Москва, 1977. 270 с.
- 2) Ю.Д. Гамбург, Ответы на вопросы читателей. Гальванотехника и обработка поверхности., 4, 11, 60-65 (2003).
- 3) В. И. Игнатъев, Н.С. Ионычева, А.В. Маренчев, Н.Ф. Мелашенко, С.С. Плетенев, А.Я. Рябой, М.А. Шлугер, Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах Машиностроение, Москва, 1985 – Т.1. С. 161-173.
- 4) Яковлев А.В., Финасенов А.И., Забудьков С.Л., Настасин В.А., Краснов В.В., Целуйкин В.Н., Артеменко А.А.,

- Международный форум по нанотехнологиям (Москва, 2008). Роснано, 2008. Т. 1. С.712-714.
- 5) Селиванов В. Н., Бобрикова И.Г., Молчанов С.В, Шестяк С. Г. Особенности электроосаждения цинка из цинкатного электролита с добавкой полиэтиленполиамин. Электрохимия., 33, 2, 179 – 183 (1997).
- 6) Ю.Ф. Дейнега, З. Р. Ульберг, Электрофоретические композиционные покрытия. Химия, Москва, 1987. / . - М.: Химия, 1987. – с.240 ISBN 5-7245-0335-2.

- 7) В.И.Хлынцев, В.М.Козлов, Т.И. Поздеева, Об особенностях структуры осадков никеля, полученных на импульсном токе, Электрохимия., 6, 824-826 (1989).
- 8) Д.Л. Ван, Ю.К. Ву, Ч.Ю. Жон, В.К. Жан, М.Ч. Ли, Ж.Н. Шен, Влияние параметров импульса на нанокристаллические цинковые покрытия, электроосажденные из кислого сульфатного электролита, Электрохимия., 3, 310-314 (2009).

© **Т. Ю. Шевченко** – асп. каф. технологии электрохимических производств Энгельсского технол. ин-та (филиал) Саратовского госуд. технич. университета им. Ю.А. Гагарина, Shevchenko.tatyana@list.ru; **Н. Д. Соловьева** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии электрохимических производств Энгельсского технол. ин-та (филиал) Саратовского госуд. технич. университета им. Ю.А. Гагарина, ter@techn.sstu.ru; **Г. Г. Нечаев** – канд. техн. наук, доц. каф. биотехнических и медицинских аппаратов и систем Саратовского госуд. технич. университета им. Ю.А. Гагарина, nechaevgg@rambler.ru.