

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 SiO₂ из не модифицированных электролитов [3], исследовался процесс образования КЭП Zn-SiO₂ и роли при этом Al³⁺-иона. Предварительные попытки выделения покрытий с ДФ SiO₂ из базового электролита не приводили к образованию КЭП. Содержание дисперсной фазы в покрытии (ам) 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 ам от 0,3% (с увеличением концентрации ионов алюминия от 1 до 7,5 моль/л) в растворе, содержащем 30г/л SiO₂ и до 2,5÷2,9% при 50 г/л. SiO₂. В электролите, содержащем 10 г/л SiO₂, изменение величины ам с ростом концентрации ионов Al (III) незначительно. При дальнейшем увеличении концентрации ионов алюминия в первых двух случаях происходит торможение процесса осаждения частиц SiO₂. Содержание ДФ в покрытиях снижается до 0,1÷1% при концентрации SiO₂ 30 г/л и до 1,5÷2,3% при концентрации SiO₂ 50 г/л. При косвенном определении содержания ДФ в покрытии выявлена сходная картина, при заметно больших значениях ам (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 Al(OH)₃ в используемой в качестве растворителя КЭП 10М HCl. Рис. 1 – Изменение составов КЭП в зависимости от концентрации ионов Al (III): а – прямой метод; б – косвенный метод. Концентрация SiO₂, 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 SiO₂ 10 г/л. В

растворах, содержащих 30-50 г/л SiO₂, 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 SiO₂, 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: $Al^{3+} + nOH \leftrightarrow (AlOH)_n^{3-n} + nH^+$ $(AlOH)_n^{3-n} + nOH \leftrightarrow Al(OH)_n + nH^+$ $Al(OH)_n + nOH \leftrightarrow Al(OH)_3 + nH^+$ Вследствие локального изменения pH в области двойного электрического слоя частиц SiO₂ вероятно также образование основных соединений цинка. Однако, величины констант гидролиза сульфатов алюминия и цинка указывают на преимущественное образование Al(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 SiO₂ в покрытиях. Косвенным подтверждением сказанного могут служить данные реологических исследований суспензии. Из зависимостей изменения вязкости электролита от концентрации SiO₂ 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 ($S_{Zn^{2+}} = 106 \cdot 10^{18} \text{ нм}^2$; $S_{Al^{3+}} = 4,5 \cdot 10^{18} \text{ нм}^2$) ДФ при максимальных величинах a_m (сечение условных частиц SiO₂ 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 ($\equiv Si - OH$). По различным данным на каждый 1 нм² поверхности SiO₂ приходится в среднем по пять SiOH – групп. Следовательно, поверхностное заполнение SiO₂ 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 нетривиальная коагуляция в области агрегативной неустойчивости [4] осложненная неаддитивным действием смеси электролитов. Почти двадцати пяти кратное превышение площади ионов Zn²⁺ над Al³⁺-ионов указывает на вероятную

адсорбцию на поверхности SiO₂ 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 SiO₂ Это связано, на наш взгляд, с вытеснением ионов цинка с внешней обкладки двойного электрического слоя частиц SiO₂ 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 SiO₂.

Таблица 1 – Показатели коррозионных испытаний покрытий

Концентрация ионов Al (III) в электролите, моль/л	Массовый показатель коррозии, г/(м ² ч)	Глубинный показатель коррозии, мм/год	Группа стойкости
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 SiO₂ 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.