

УДК 621.793.002.3-419

Г. К. Буркат, канд. хим. наук¹; В. Ю. Долматов, канд. хим. наук²; Д. В. Жарков, аспирант¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Специальное
конструкторско-технологическое бюро «Технолог», г. Санкт-Петербург, Россия

ВЛИЯНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА КИНЕТИКУ ОСАЖДЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

In the present work an influence of detonation nanodiamonds (DND) on electrochemical process and quality of the obtained deposited zinc from alkaline zincate electrolyte was investigated. Optimum composition of zincate electrolyte such as ZnO – 12 g/l, NaOH – 120,0 g/l, AIDM – 6 ml/l, DND – 5-10 g/l was determined. It was ascertained that the corrosion resistance (a major quality characteristic of zinc coatings) of the obtained coatings increases two-fold as the concentration of DND is increased from 1 to 10,0 g/l, also the current efficiency rises.

Введение

Самым распространенным способом защиты металлов от коррозии, особенно стали, является использование гальванических цинковых покрытий. Цинкование – самый распространенный в мире процесс осаждения металла, на его долю приходится ~ 50 % всей гальваники.

Широкое применение цинка связано с сочетанием стойкости к окружающей среде и способностью к обеспечению анодной защиты сталей, с одной стороны, и дешевизны его неорганических соединений, с другой стороны.

Наибольшее распространение получили щелочные бесцианистые электролиты цинкования, в наибольшей степени удовлетворяющие по комплексу таких параметров, как экономические, технологические и экологические. Однако в настоящее время возрастание требований к повышению протекторных, механических и трибологических свойств поверхности различных деталей привело к созданию композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Под КЭП понимают гетерогенный материал, состоящий из непрерывной металлической фазы (матрицы) и распределенной в ней дисперсной фазы (включая наночастицы твердых материалов). Включенные в покрытие наночастицы являются барьерами на пути микротрещин покрытия, дефектов и дислокаций, что приводит к упрочнению материала и повышению его коррозионной стойкости [1].

В случае, если КЭП в своем составе имеет электронейтральные частицы с коррозионной стойкостью выше металла, то коррозионная стойкость покрытия будет зависеть от площади перекрытия частицами общей поверхности КЭП. Чем больше частиц в покрытии и чем меньше их размер, тем более коррозионностойким будет КЭП, так как при этом обеспечивается более равномерное распределение коррозионного тока по поверхности покрытия [1, 2].

Изучение соосаждения металлов и дисперсных частиц связано с исследованием и оценкой механизмов, лимитирующих образование КЭП.

Выделены 3 стадии процесса образования КЭП: движение частиц дисперсной фазы и ионов электролита из объема электролита в приэлектродный слой; перенос ультрадисперсных частиц и ионов электролита на катод из приэлектродного слоя; зарастание частиц, оказавшихся на поверхности [3, 4].

Обсуждение результатов

В работах [5–8] описаны процессы осаждения цинка с детонационными наноалмазами (ДНА) в цинкатных и хлоридных электролитах, однако только в данной работе исследована кинетика осаждения цинка с ДНА в щелочном цинкатном электролите. Для исследования был выбран наиболее распространенный электролит следующего базового состава: 0,15М (12 г/л) ZnO и 3М (120 г/л) NaOH.

Общим для всех цинкатных электролитов является необходимость использования поверхностно-активных веществ (ПАВ), без которых получение качественных покрытий практически не возможно. Дело в том, что цинкатные электролиты характеризуются малой катодной поляризацией, которая объясняется малой прочностью комплексных ионов цинка [9–11]. Адсорбируясь на поверхности электрода, ПАВ изменяют условия протекания различных стадий процесса электроосаждения цинка. За счет этого они улучшают структуру, эксплуатационные качества покрытия и технологические параметры электролиза. В данной работе в качестве ПАВ, которое одновременно является и блескообразователем, является добавка А1ДМ фирмы «Chemeta» (Россия).

Исследование влияния добавки А1ДМ на катодную поляризацию показало, что увеличение концентрации А1ДМ с 2 до 12 мл/л приводит к сдвигу поляризационных кривых в отрицательную сторону, т.е. к росту катодной поляризации и некоторому снижению предельной плотности тока. Это связано с адсорбцией добавки А1ДМ на катоде и эффектом резкого торможения катодного выделения цинка. Таким образом, добавка А1ДМ, адсорбируясь на поверхности катода, уменьшает скорость разряда ионов цинка и увеличивает поляризацию выделения цинка.

Было также показано, что увеличение концентрации добавки А1ДМ больше 6 мл/л нецелесообразно, т.к. это не приводит к значительному росту катодной поляризации.

1. Концентрационные пределы ДНА

Количество ДНА выбрано от 1 до 10 г/л, что обеспечивает зону относительной седиментационной устойчивости электролита и экономической целесообразности. В сопоставлении с ДНА исследована добавка АШ (алмазо-содержащая шихта, полупродукт синтеза ДНА) в цинкатный электролит. Эта добавка должна оказывать воздействие, аналогичное тому, какое оказывает ДНА на процесс цинкования. В связи с этим был выбран интервал концентрации ее в электролите – от 1 до 5 г/л. Снижение верхней границы концентрации, по сравнению с ДНА, вызвано тем, что АШ является менее очищенным алмазо-содержащим продуктом и содержит большее количество, по сравнению с ДНА, примесей, способных отрицательно влиять на процесс цинкования.

Для определения совместного влияния добавок были выбраны следующие их концентрации: А1ДМ – 6 мл/л; ДНА – 2,5 г/л (5 г/л при перемешивании); АШ – 2,5 г/л.

Из полученных поляризационных кривых следует, что добавки ДНА и АШ в области концентраций 0–10 г/л незначительно влияют на катодную поляризацию. Вид катодных кривых соответствует аналогичным кривым в электролитах с одной добавкой А1ДМ, значения и длины площадок предельных токов совпадают.

Добавки ДНА и АШ незначительно облегчают выделение водорода, причем в электролитах с АШ водород начинает выделяться при меньшем сдвиге потенциала. Этот эффект может быть вызван наличием примесей в самих добавках и, вероятнее всего, будет результатом совместного действия добавок и находящихся в них примесей.

Значение предельного тока при перемешивании выше, чем без перемешивания, что указывает на его диффузионную природу.

Стационарные гальваностатические измерения проводились при плотностях тока 7,1; 14,2; 21,3 и 28,4 мА/см². Значения токов выбирали, исходя из рабочего интервала плотностей тока для цинкатного электролита (10–50 мА/см²). Значения потенциалов при каждом значении тока брали с таким расчетом, чтобы было одинаковое количество прошедшего электри-

чества, т.е. при $7,1 \text{ мА/см}^2$ брали значение потенциала, установившегося спустя 60 мин после начала процесса, при $14,2 \text{ мА/см}^2$ – через 30 мин, при $21,3 \text{ мА/см}^2$ – через 20 мин и при $28,4 \text{ мА/см}^2$ – через 15 мин. В некоторых случаях гальваностатическую кривую снимали не при четырех значениях тока, а при двух ($21,3$ и $28,4 \text{ мА/см}^2$). В связи с седиментационной неустойчивостью растворов, содержащих ДНА или АШ, вести процесс без перемешивания представляется нецелесообразным.

Сопоставление гальваностатических измерений с потенциодинамическими кривыми показывает, что в стационарном режиме при повышенных плотностях тока осаждение цинка происходит в режиме диффузионной кинетики вблизи предельного тока без существенного ухудшения качества осадков. Таким образом, добавки ДНА и АШ незначительно влияют на катодную поляризацию, облегчая выделение водорода. Можно рекомендовать замену ДНА на АШ в цинкатных электролитах в связи с меньшей стоимостью АШ.

2. Совместное влияние добавок на анодную поляризацию

По кривым анодной поляризации можно сделать вывод об электрохимическом поведении анодов в данных электролитах.

Показано, что присутствие в электролите добавки А1ДМ тормозит растворение цинка в начале анодного процесса (при небольшом сдвиге потенциала от стационарного значения), что объясняется адсорбцией добавки на аноде.

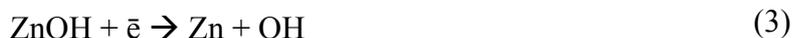
Добавка в электролит ДНА или АШ не влияет на скорость анодного процесса растворения цинка.

3. Определение механизма осаждения цинкового покрытия

Для определения механизма осаждения цинк-алмазного покрытия снимали катодные и анодные поляризационные кривые и строили в координатах смешанной кинетики. После чего по углам наклона прямолинейных участков определяли значения коэффициента «b» в уравнении Тафеля, по которым можно сделать вывод о возможном механизме реакции осаждения цинка из цинкатного электролита цинкования.

Сначала была определена зависимость влияния А1ДМ, ДНА и АШ без перемешивания на поляризацию в координатах смешанной кинетики. Были найдены тафелевские прямолинейные участки и их угловые коэффициенты, которые составили для катодной реакции $\approx 0,118 \pm 0,01 \text{ В}$, для анодной реакции $\approx 0,04 \pm 0,01 \text{ В}$, как для электролитов без ДНА и АШ, так и с ними. Аналогичные значения угловых коэффициентов получаются и при перемешивании электролита.

Таким образом, можно предполагать, что общепринятый трехстадийный механизм цинкования



соответствует литературным данным [9, 12, 13] как для электролитов без ДНА (АШ), так и с ними, и замедленной стадией является присоединение первого электрона в катодном процессе.

4. Влияние добавок А1ДМ и ДНА и плотности тока на выход цинка по току

Выход по току в процессах получения гальванических покрытий является важным параметром, характеризующим как электрохимические закономерности процесса, так и его экономические показатели. Общим требованием при оптимизации состава и режимов проведения любого процесса является достижение максимальных значений выхода по току.

Ниже представлены зависимости выхода по току от концентрации А1ДМ, ДНА и плотности тока. Зависимость выхода по току от концентрации А1ДМ представлена в табл. 1. Осаждение проводили из раствора $0,15\text{М}$ (12 г/л) ZnO и 3М (120 г/л) NaOH .

Таблица 1. Значения выхода по току (в %) в зависимости от концентрации А1ДМ

Концентрация А1ДМ, мл/л	Плотность тока i , А/дм ²			
	2	3	4	5
2	72	61	50	41
4	73	62	52	43
6	74	63	53	46
8	77	65	55	47
10	81	67	57	48
12	82	68	58	48

Из приведенных зависимостей табл. 1 следует, что увеличение концентрации А1ДМ от 0 до 12 мл/л приводит к повышению выхода по току. Например, при плотности тока 2 А/дм² выход по току увеличивается от 72 до 82 %. Внешний вид образцов также улучшается с увеличением концентрации А1ДМ. При концентрациях ниже 6 мл/л образцы были серыми, имели питтинг и «пригары» по краям. Начиная с концентрации А1ДМ 6 мл/л, образцы приобрели блеск и хороший декоративный вид.

Увеличение выхода по току и улучшение декоративного вида покрытий можно объяснить увеличением катодной поляризации, что приводит к расширению интервала рабочих плотностей тока, затруднению выделения водорода и получению более мелкокристаллических осадков.

При увеличении плотности тока выход по току закономерно падает, что связано с облегчением выделения водорода с увеличением плотности тока. Влияние плотности тока сказывается на внешнем виде осадков. Качественные покрытия удалось получить до 3 А/дм². При 4 А/дм² на покрытиях начал появляться питтинг, шелушение, «пригары» на краях образцов.

Зависимость выхода по току от концентрации ДНА представлена в табл. 2. Осаждение проводили из раствора 0,15М (12 г/л) ZnO и 3М (120 г/л) NaOH, 6 мл/л А1ДМ.

Таблица 2. Значения выхода по току (в %) в зависимости от концентрации ДНА

Концентрация ДНА, г/л	Плотность тока i , А/дм ²			
	2	3	4	5
1				
0	80	74	63	53
0,5	81	74	64	53
1	83	75	65	54
1,5	84	75	65	55
2	86	77	66	56
3	88	78	67	57
4	89	79	69	58
5	91	79	70	58
6	94	79	70	60

Окончание таблицы 2.

1	2	3	4	5
7	95	81	72	60
8	95	81	72	63
9	96	82	73	65
10	96	82	75	67

При увеличении концентрации ДНА в электролите с добавкой А1ДМ от 0 г/л до 10 г/л выход по току увеличивается от 80 до 96 % при плотности тока 1 А/дм² (табл. 2). Данное явление может быть объяснено экранированием поверхности наночастицами и затруднением выделения водорода. На внешний вид образцов увеличение концентрации ДНА не оказывает существенного влияния.

5. Влияние добавок А1ДМ и ДНА на рассеивающую способность цинкатного электролита

Рассеивающая способность является важным технологическим параметром процесса получения гальванических покрытий, так как определяет спектр конфигураций деталей, на которые возможно нанесение покрытий из данного электролита, и, соответственно, широту практического применения электролита. Собственно сами цинкатные электролиты и были востребованы промышленностью именно благодаря высоким значениям рассеивающей способности.

Проведены измерения рассеивающей способности (по металлу) для концентраций добавки А1ДМ 6 мл/л и 10 мл/л. Данные концентрации были выбраны, как было показано выше, поскольку при использовании более низких концентраций добавки А1ДМ качество получаемых осадков и свойства цинкатного электролита резко ухудшаются. В этой области измерений рассеивающая способность составила 100 %, что указывает на высокую способность электролита давать равномерные по толщине покрытия в широком диапазоне концентрации добавки А1ДМ.

При введении в электролит ДНА (1, 6 и 10 г/л) рассеивающая способность также осталась 100 %, что свидетельствует о сильном влиянии добавки А1ДМ, а добавка ДНА не оказывает отрицательного действия на рассеивающую способность. Это может быть подтверждено и тем, что ДНА и АШ не оказывают значительного влияния на поляризационные кривые и катодная поляризация в цинкатном электролите без наночастиц и с ними одинакова.

Таким образом, следует отметить, что цинкатный электролит с добавкой А1ДМ имеет очень высокую рассеивающую способность, что дает ему возможность быть используемым при покрытии изделий сложной конфигурации, и введение в него добавки ДНА не ухудшает данный показатель.

6. Влияние ДНА на микротвердость цинковых покрытий

Микротвердость покрытий является одним из немногих измеряемых параметров, объективно характеризующих механические свойства покрытий. В случае композиционных покрытий твердость зависит не только от свойств материала покрытия, но и от свойств частиц гетерогенной фазы, их собственных механических свойств, способа распределения в массе покрытия. Результаты исследования микротвердости цинк-алмазных покрытий представлены в табл. 3.

Таблица 3. Значение микротвердости (H , кг/мм²) в электролите 0,15М (12 г/л) ZnO и 3М (120 г/л) NaOH, 6 мл/л А1ДМ при различных концентрациях ДНА и плотности тока.

Концентрация ДНА, г/л	Плотность тока, А/дм ²			
	1	2	3	4
1	80	99	85	67
2	83	102	89	62
5	91	120	98	55
7	94	126	100	55
10	96	118	93	54

Как видно из табл., можно говорить только об относительно небольшом (на 15–20 %) росте микротвердости при увеличении концентрации ДНА в электролите. Увеличение микротвердости с ростом концентрации наночастиц согласуется с литературными данными [3, 8] и подтверждается экспериментальными данными по определению содержания ДНА в покрытии, которые показали, что его количество в покрытии увеличивается при увеличении его концентрации в электролите (при 1 г/л ДНА – 0,11% ДНА в цинковом покрытии, а при 10 г/л ДНА – 0,7 % ДНА в покрытии). Включаясь в покрытие, частицы ДНА изменяют структуру покрытия, увеличивая тем самым его микротвердость.

Лучшие результаты микротвердости 126 кг/мм² были получены при плотности тока 2 А/дм² (см. табл. 3), что соответствует и более качественным осадкам, получаемым при данной плотности тока (плотные, мелкокристаллические блестящие покрытия, без «пригаров»). При увеличении плотности тока осадки становятся более крупнокристаллическими, появляется питтинг и «пригары» по краям образца, что вызывает уменьшение микротвердости покрытий.

7. Влияние добавок А1ДМ и ДНА в цинкатном электролите цинкования на токи коррозии

Коррозия, в соответствии в принятыми в системе Международной стандартизации ИСО понятиями, представляет собой физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла и частично происходит ухудшение функциональных характеристик металла.

Коррозия цинка достаточно хорошо изучена, и основным коррозионным недостатком цинка и цинковых покрытий является их низкая стойкость в морской воде и морской атмосфере.

Независимое, но сопряженное протекание процессов окисления и восстановления позволяет рассматривать коррозию при помощи анодных и катодных поляризационных кривых. Сравнение величин токов коррозии для различных покрытий позволяет оценивать в первом приближении коррозионную стойкость этих покрытий.

Для определения токов коррозии в 3 % растворе NaCl были сняты катодные и анодные поляризационные кривые. По полученным экспериментальным данным строили зависимости: $\lg(i) = f(-E)$. С помощью экстраполяции прямолинейных участков катодной и анодной кривых определяли коррозионный потенциал и ток коррозии.

Сводные данные по токам коррозии для различных концентраций А1ДМ и ДНА приведены в табл. 4.

Таблица 4. Значение токов коррозии ($i_{кор}$, мА/см²) в 3 % растворе NaCl для покрытий, полученных при различных концентрациях добавок А1ДМ и ДНА из электролита, содержащего 0,15М (12 г/л) ZnO и 3М (120 г/л) NaOH (осаждение образцов проводилось при 1 А/дм²)

Концентрация А1ДМ, мл/л	Концентрация ДНА, г/л	$i_{кор}$, мА/см ²
6	0	0,2
6	0	0,16
10	0	0,15
6	6	0,08
6	10	0,07

По приведенным в табл. 4 данным можно сделать следующие выводы:

1. Увеличение концентрации добавки А1ДМ и электролите от 0 до 12 г/л закономерно приводит к повышению качества покрытия (покрытия становятся более мелкокристаллическими, блестящими) и небольшому росту коррозионной стойкости.

2. Увеличение концентрации добавки ДНА от 0 до 10 г/л приводит к уменьшению коррозионного тока в 2 раза и, следовательно, к существенному повышению коррозионной стойкости покрытия. Этот факт можно объяснить, что частицы ДНА, включаясь в покрытие, обеспечивают более равномерное распределение коррозионного тока по поверхности покрытия, тем самым увеличивая в целом его коррозионную стойкость.

Выводы

1. На основании предварительных испытаний выбраны следующие концентрации компонентов цинкатного электролита: ZnO - 0,15М (12 г/л) и NaOH - 3М (120 г/л)

2. Показано, что увеличение концентрации блескообразующей добавки А1ДМ в цинкатном электролите цинкования приводит к росту катодной поляризации и, соответственно, к повышению качества покрытия в области плотностей тока от 1 до 3 А/дм², росту выхода по току и коррозионной стойкости покрытий. Увеличение концентрации А1ДМ больше 6 мл/л не целесообразно, т.к. не приводит: к улучшению качества осадков, увеличению катодной поляризации и рассеивающей способности.

3. Недостаточная седиментационная устойчивость ДНА и АШ и используемом электролите приводит к тому, что вести осаждение без перемешивания представляется нецелесообразным. Исследовано влияние перемешивания на кинетику электроосаждения цинка из цинкатного электролита. Наблюдаемое увеличение предельного тока на катодных поляризационных кривых при перемешивании указывает на его диффузионную природу. Анализ поляризационных кривых позволяет сделать вывод о расширении интервала рабочих плотностей тока при перемешивании до 5 А/дм².

4. Добавки ДНА и АШ слабо влияют на катодную поляризацию независимо от концентрации, облегчая выделение водорода, причем в электролитах с АШ в несколько большей степени, чем с ДНА.

5. С ростом концентрации ДНА от 0 до 10 г/л увеличивается выход по току и улучшается коррозионная стойкость покрытий (в 2 раза).

6. Для получения композиционных покрытий можно рекомендовать следующий состав цинкатного электролита: 0,15М (12 г/л) ZnO; 3М (120 г/л) NaOH; А1ДМ 6 мл/л; ДНА (АШ) 5–10 г/л; режим: $i_k = 2-5$ А/дм², $T = 18-25$ С, перемешивание

Литература

1. Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – К.: Техника, 1986. – 200 с.
2. Васильев В. В. и др. Композиционные материалы: Справочник. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
3. Сайфуллин Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. – М.: Химия, 1972. – 168 с.
4. Сайфуллин Р. С. Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия, 1983. – 304 с.
5. Долматов В. Ю., Буркат Г. К. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза как основа нового класса композиционных металл-алмазных гальванических покрытий // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 1. – С.84–95.
6. Долматов В.Ю., Буркат Г.К., Сабурбаев В.Ю. и др. Получение и свойства электрохимических композиционных покрытий благородными и цветными металлами с ультрадисперсными алмазами детонационного синтеза // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 2. – С. 16–21.
7. Патент 216998, РФ. Способ получения композиционных покрытий на основе цинка / Б. Лунг, Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов, В. Ю. Сабурбаев. – Бюл. № 18 (II), 2001.
8. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГПУ, 2003. – 344 с.
9. Проскурин Е. В., Попович В. А., Мороз А. Т. Цинкование: Справочник. – М.: Metallurgia, 1988. – 528 с.
10. Дасоян М. А., Пальмская И. Я., Сахарова Е. В. Технология электрохимических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1989. – 391 с.
11. Коротин А. И. Технология нанесения гальванических покрытий. – М.: Высш. шк., 1984. – 240 с.
12. Сайфуллин Р. С., Фомина Р. Е., Хузиахметов Р. Х. Взаимодействие ионов и модели образования КЭП // Прикладная химия. – КХТИ, Казань, 1986. – С. 87–95.
13. Птицына Т. В. Исследование кинетики процессов на цинковом и медном электродах в интервале температур + 20 °С – -20 °С: Дисс. канд. техн. наук. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1976. – С. 134.

Поступила 21.06.07.