

Получение, структура, свойства

УДК 666.233

Г. К. Буркат¹, В. Ю. Долматов²*, Г. С. Александрова¹,
Э. Д. Османова², V. Myllymäki³, A. Vehanen³

¹Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический университет),

г. Санкт-Петербург, Россия

²ФГУП «СКТБ «Технолог», г. Санкт-Петербург, Россия

³«Carbodeon Ltd. Oy», г. Ваанта, Финляндия

*diamondcentre@mail.ru

Процесс электрохимического осаждения цинка в присутствии модифицированных бором детонационных наноалмазов

Исследовано влияние детонационных наноалмазов, легированных при детонационном синтезе бором (ДНА–бор), на процесс электрохимического осаждения цинка из цинкатного электролита. Показано, что рассеивающая способность (равномерность покрытия) увеличивается в 2–4 раза в зависимости от концентрации ДНА–бор, электропроводность электролита не меняется, коррозионная стойкость Zn–ДНА–бор-покрытия увеличивается (по токам коррозии) в 2,6 раза в 3 %-ном растворе NaCl и в 3 раза в климатической камере.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, бор, цинк, цинкатные электролиты, коррозионная стойкость.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все большее количество промышленных предприятий используют цинкатные электролиты, которые полностью заменяют цианистые. Однако до сих пор нет детального исследования механизма влияния добавок в цинкатных электролитах. Известно, что данный электролит может работать только в присутствии добавки полимерного поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Цинковые покрытия по своим функциональным свойствам служат в основном для защиты от коррозии черных металлов, так как они имеют более отрицательный потенциал (–0,76 В), чем сталь (–0,3 В). Это свойство цинковых покрытий делает его наиболее употребляемым из всех металлов, применяемых в гальваническом производстве. Цинковые покрытия являются эффективным способом антикоррозионной защиты металлоизделий, поскольку

© Г. К. БУРКАТ, В. Ю. ДОЛМАТОВ, Г. С. АЛЕКСАНДРОВА, Э. Д. ОСМАНОВА, V. MYLLYMÄKI, A. VEHANEN, 2017

60–70 % всего добываемого железа в мире, по сути, разрушает коррозия, а цинк защищает сталь от коррозии, хотя при этом сам разрушается.

В [1] исследовали цинкатный электролит с полимерной добавкой полиэтиленполиамида (ПЭПА) и стандартных детонационных наноалмазов (ДНА), которые вводили в электролит для увеличения коррозионной стойкости цинковых покрытий. Состав использованного электролита, г/л: ZnO – 6–12, NaOH – 75–120, ПЭПА – 1–4, ДНА – 1–10. При использовании такого электролита были получены покрытия цинком с большей (в 1,5–2 раза) коррозионной стойкостью.

ПЭПА – биологически жесткая добавка. Это означает, что, попадая в окружающую среду со сточными водами, она не разлагается в природных условиях, а отравляет воду и почву. В настоящее время найдена и исследована биологически мягкая добавка к цинкатному электролиту – полимерная добавка А1ДМ [2], разлагающаяся в окружающей среде.

Целью данной работы было исследование влияния добавки А1ДМ и новых, модифицированных бором, детонационных наноалмазов на коррозионную стойкость цинковых покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При получении покрытий использовали электролит, содержащий, г/л: ZnO – 6–12, NaOH – 75–120, А-1ДМ – 8–12, ДНА–бор – 0,5–7.

Выбор добавки в электролит ДНА–бор обусловлен положительным опытом использования соединений бора в процессе цинкования [3–5].

ДНА–бор получали подрывом зарядов тротил-гексоген (50/50) в водном растворе борной кислоты (H_3BO_3) концентрации 5 % (по массе). Соотношение массы заряда и количества водного раствора было 1:10. Процесс проводили во взрывной камере Альфа-2М объемом 2,14 м³. Концентрация бора в ДНА составляла 0,45 % (по массе).

При снятии катодных поляризационных кривых использовали потенциостат ИРС ProMF, в качестве рабочего электрода использовали образцы из стали Ст20 без покрытия и предварительно покрытые цинком (толщина цинкового покрытия составляла не менее 10 мкм) при плотности катодного тока $i = 3$ А/дм² и температуре $T = 20$ °С. Катодные поляризационные кривые получали в потенциодинамическом режиме в интервале потенциалов E от 0 до –2100 мВ. Вспомогательными электродами служили платиновые электроды.

Исследования проводили в 3 %-ном растворе натрия хлористого в потенциодинамическом режиме (1 мВ/сек) относительно хлорсеребряного электрода (х.с.э.) сравнения с потенциалом равным +0,202 В. Анодные поляризационные кривые снимали в интервале от –1790 до –1720 мВ. Поляризационные кривые получали на свежесаженном цинковом покрытии не менее трех раз, после чего определяли среднее значение токов коррозии для каждого потенциала.

По полученным экспериментальным данным строили зависимости: $i = f(-E)$ и $\lg i = f(-E)$. По зависимости $i = f(-E)$ с помощью экстраполяции прямолинейных участков катодной и анодной кривых определяли коррозионный потенциал.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кинетика процесса осаждения цинк-алмазных покрытий в цинкатном электролите

Проведенные предварительные исследования показали сильное влияние добавки А1ДМ на катодную и анодную поляризацию цинка в цинкатном электролите: сдвиг поляризационной кривой в сторону отрицательных потен-

циалов достигает ~ 100 мВ. Однако эта добавка, адсорбируясь на катоде и аноде, не изменяет механизм разряда цинка. Угол наклона тафелевских кривых остается ~ 120 мВ, что соответствует замедленной стадии присоединения первого электрона и это согласуется с литературными данными [6].

Далее было рассмотрено влияние наноалмазной добавки ДНА–бор на кинетику процесса цинкования в цинкатном электролите.

Получено хорошее совпадение поляризационных кривых цинка при перемешивании электролита и без перемешивания. Угол наклона участков тафелевских кривых остается в тех же пределах – ~ 120 мВ, т. е. механизм разряда цинка и в присутствии ДНА–бор остается неизменным – замедленная стадия присоединения первого электрона. На потенциалы площадок предельных токов добавка ДНА–бор не влияет, они остаются в той же области потенциалов: первая – ~ -1850 мВ, вторая – ~ -1950 мВ. Площадка предельного тока на поляризационных кривых цинка без перемешивания электролита с добавкой ДНА–бор остается при тех же значениях i , что и на кривых без добавки (~ 12 А/дм²). Вторая площадка предельного тока на поляризационной кривой, полученной в электролите с перемешиванием, ниже на 2 А/дм², чем кривая, полученная в электролите без наноалмазной добавки. Это может свидетельствовать о большей степени внедрения добавки ДНА–бор при перемешивании; в приэлектродной области создается ее большая концентрация и происходит частичная десорбция добавки А1ДМ. ДНА–бор, адсорбируясь, снижает предельный ток. При увеличении концентрации добавки ДНА–бор в перемешиваемом электролите происходит снижение второго предельного тока с 18 до 16 А/дм² при концентрации добавки 5 г/л. На первый предельный ток при перемешивании добавка ДНА–бор не оказывает влияния. Это говорит о том, что площадка первого предельного тока занята добавкой А1ДМ и добавка ДНА–бор не имеет возможности адсорбироваться и влиять на поляризацию, в дальнейшем сдвиг потенциала катода в отрицательную область приводит к частичной десорбции добавки А1ДМ и появляется возможность адсорбирования наноалмазной добавки.

Из полученных данных следует, что добавка ДНА–бор значительно затрудняет процесс ионизации цинка по сравнению с добавкой только А1ДМ, что говорит о более плотном слое, который создается в присутствии добавки ДНА–бор. Причем при перемешивании действие добавки ДНА–бор усиливается в 2 раза по сравнению с осаждением цинка из электролита без перемешивания.

Исследование анодной поляризации цинка в цинкатном электролите с добавками показало хорошую воспроизводимость эксперимента. Перемешивание электролита закономерно увеличивает скорость ионизации цинка, незначительно изменяя угол наклона тафелевской кривой.

По результатам поляризационных исследований была определена рассеивающая способность цинкатного электролита в присутствии исследуемых добавок методом электрохимического подобия. Полученные данные представлены в табл. 1 и 2.

Электропроводность цинкатного электролита в присутствии добавки ДНА–бор незначительно уменьшается, за исключением добавки с концентрацией равной 2 г/л, при которой и электропроводность, и поляризуемость максимальны, при этой концентрации, вероятно, происходит перераспределение двух добавок А1ДМ и ДНА–бор в результате конкурентной адсорбции. Следует отметить, что рассеивающая способность электролита в присутствии добавки ДНА–бор возрастает в электролите без перемешивания в ~ 4 раза по сравнению с электролитом только с добавкой А1ДМ. Рассеивающая способ-

ность цинкатного электролита в присутствии добавки ДНА–бор увеличивает- ся в 2–2,5 раза даже при перемешивании, что является очень важным факто- ром использования наноалмазных добавок.

Таблица 1. Электропроводность цинкатного электролита с добавками 2 г/л А1ДМ и ДНА–бор

Концентрация ДНА–бор, г/л	0	0,5	1,0	2,0	5,0
Электропроводность, мСм/см	275	274	272	275	265,8

Примечание. Температура осаждения цинка $T = 25$ °С.

Таблица 2. Рассеивающая способность цинкатного электролита в присутствии добавок А1ДМ (2 г/л) и ДНА–бор

Концентрация ДНА–бор, г/л	Изменение плотности тока Δi , мА/см ²	Изменение потенциала ΔE , мВ		$\Delta E/\Delta i$, Ом		Электропроводность κ , См/см	Рассеивающая способность $\Delta E/(\Delta i \kappa)$	
		без переме- шивания	с переме- шиванием	без переме- шивания	с переме- шиванием		без переме- шивания	с переме- шиванием
0	2	8,3	8,9	4,15	4,45	275,0	1,14	1,22
0,5	2	33,9	18,6	16,95	9,30	274,0	4,64	2,55
1,0	2	27,2	19,8	13,60	9,90	272,0	3,70	2,70
2,0	2	31,2	21,3	15,60	10,60	275,0	4,29	2,92
5,0	2	15,8	20,5	7,90	10,25	265,8	2,10	2,72

Введение в электролит добавки ДНА–бор способствует получению композиционной матрицы с мелкокристаллической структурой, что должно улучшать коррозионную стойкость покрытий. Токи коррозии вычисляли из поляризационных водородных кривых (катодных и анодных), снятых в 3 %-ном растворе NaCl на цинковых покрытиях, полученных в цинкатном электролите с исследуемыми добавками, такими как А1ДМ и наноалмазы ДНА–бор. Все исследуемые покрытия получены при одинаковой (3 А/дм^2) плотности тока из цинкатного электролита (рис. 1, 2).

На катодных кривых наблюдается в области потенциалов 1600–1700 мВ увеличение тока, возможно, связанное с изменением структуры пленки, полученной в присутствии добавки А1ДМ. Построение этих кривых в полулוגарифмическом масштабе позволяет определить ток коррозии (плотность которого равна $0,0076 \text{ мА/см}^2$).

Анализ данных водородных кривых показал, что в области потенциалов 1600–1700 мВ на кривых, снятых на покрытиях, полученных в присутствии добавки как А1ДМ, так и наноалмазной, наблюдается максимум, величина которого при добавлении к А1ДМ наноалмазной добавки снижается, что может свидетельствовать о включении ДНА–бор в покрытие. Об этом также свидетельствуют кривые ионизации цинка в 3 %-ном растворе NaCl (см. рис. 2), на них наблюдается ускорение ионизации на покрытии, полученном с наноалмазами, по сравнению с покрытием, полученным только с одной добавкой А1ДМ.

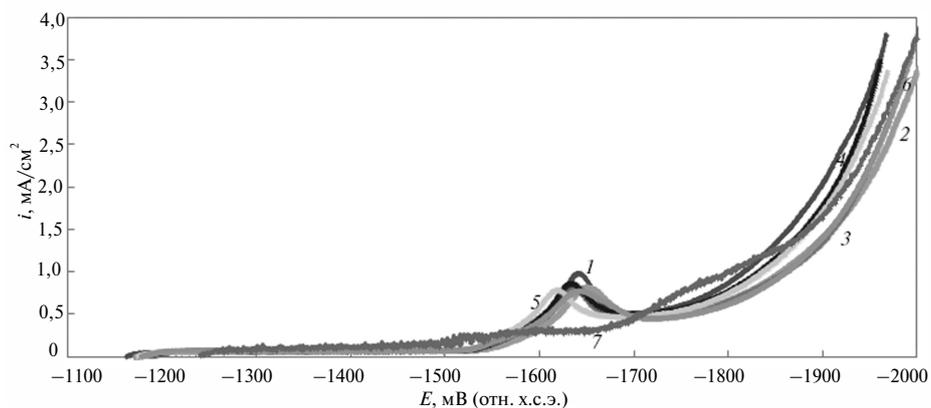


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые выделения водорода на цинке, полученном из электролита с добавкой только 10 г/л А1ДМ (1); с добавкой 10 г/л А1ДМ и ДНА-бор: 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 5,0 (5), 7,0 (6) г/л; без добавок (7).

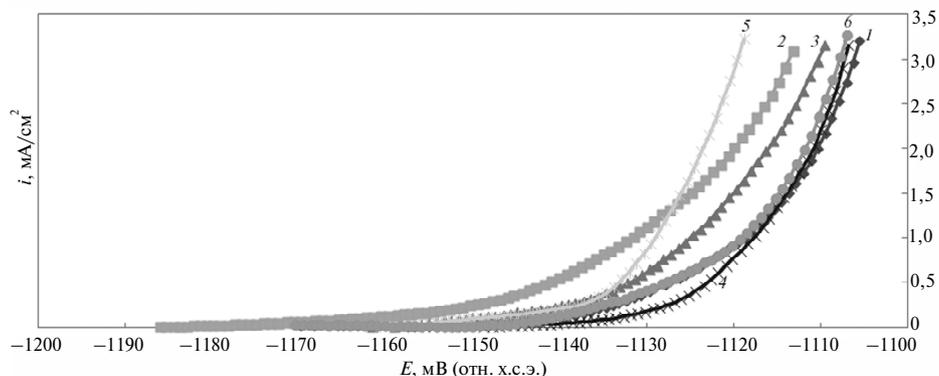


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые растворения цинка, полученного из электролита с добавкой только 10 г/л А1ДМ (1), 10 г/л А1ДМ и ДНА-бор: 0,5 (2), 1,0 (3), 2,0 (4), 5,0 (5), 7,0 (6) г/л.

Все это может указывать на то, что наноалмазная добавка, включаясь в покрытие при электроосаждении цинка, улучшает его структуру и повышает его коррозионную стойкость.

Данные, представленные в табл. 3, подтверждают предыдущие выводы. Токи коррозии в 3 %-ном растворе NaCl на цинковых покрытиях, полученных в присутствии ДНА-бор, снижаются практически в 3,6 раза. Влияние этих добавок на структуру покрытий, а следовательно, и на физико-химические свойства, подтверждают данные по микротвердости, представленные в табл. 4. При введении небольшого (0,5 г/л) количества добавки микротвердость покрытия возрастает на 20 %, дальнейшее увеличение количества добавки лишь немного увеличивает микротвердость покрытий по сравнению с покрытиями, полученных без ДНА-бор.

Данные коррозионных испытаний цинковых покрытий, полученных с различными концентрациями ДНА-бор в камере соляного тумана, представлены в табл. 5. Из анализа данных следует, что лучшие результаты были получены для образцов, осажденных из электролита с добавкой ДНА-бор при концентрации 5 и 7 г/л (коррозия уменьшилась в 3,1–3,4 раза), что хорошо согласуется с данными по токам коррозии.

Таблица 3. Значение тока коррозии $i_{т.к}$ в 3 %-ном растворе NaCl на покрытиях, полученных в цинкатном электролите с добавкой ДНА–бор

Концентрация ДНА–бор, г/л	$i_{т.к}$, мА/см ²
–	0,0076
0,5	0,0071
1	0,0067
2	0,0054
5	0,0040
7	0,0029

Примечание. Состав цинкатного электролита, г/л: ZnO – 12, NaOH – 120, А1ДМ – 10, ДНА–бор различной концентрации; осаждение проводили при 3 А/дм².

Таблица 4. Микротвердость цинковых покрытий, полученных в цинкатном электролите с добавкой ДНА–бор

Концентрация ДНА–бор, г/л	Микротвердость H_v , кгс/мм ²
–	111
0,5	134
1	122
2	121
5	116
7	114

Примечание. Состав цинкатного электролита, г/л: ZnO – 12, NaOH – 120, А1ДМ – 10, ДНА–бор различной концентрации.

Таблица 5. Данные коррозионных испытаний цинковых покрытий, полученных в цинкатном электролите с добавкой ДНА–бор

Образец	1	2	3	4	5	6
Добавка	А1ДМ			ДНА–бор		
Концентрация добавки, г/л	10	0,5	1	2	5	7
Масса покрытия, г	29,8074	29,9324	30,0020	30,2000	30,4026	30,1128
Масса покрытия после коррозионных испытаний, г	29,7833	29,9096	29,9818	30,1875	30,3948	30,1057
Потеря массы покрытия при коррозионных испытаниях, г	0,0241	0,0228	0,0202	0,0125	0,0078	0,0071
Внешний вид покрытия до коррозионных испытаний	Гладкое, равномерное, блестящее покрытие					
Внешний вид покрытия после коррозионных испытаний	Образцы покрыты белым коррозионным налетом					

Примечание. Температура осаждения цинка – 25 °С, плотность тока – 3 А/дм², время проведения коррозионных испытаний – 24 ч, камера соляного тумана.

ВЫВОДЫ

Совместное использование добавок А1ДМ и ДНА–бор в цинкатном электролите состава, г/л: ZnO – 10, NaOH – 100, А1ДМ – 6–10, ДНА–бор – 5–7, позволило увеличить:

- рассеивающую способность электролита (равномерность нанесения покрытий) в 2,5–4,0 раза;
- коррозионную стойкость Zn–ДНА–бор-покрытия в 2,5–3,0 раза;
- микротвердость на 10 %.

Рекомендуемый состав электролита, г/л: ZnO – 10, NaOH – 100, А1ДМ – 6, ДНА–бор – 5–7; условия нанесения: $i = 3 \text{ А/дм}^2$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Данная работа выполнена при полной финансовой поддержке “Соглашения о предоставлении субсидии” от 05 июня 2014 г № 14.579.21.0001 ФЦП РФ.

Досліджено вплив детонаційних наноалмазов, легованих при детонаційному синтезі бором (ДНА–бор), на процес електрохімічного осадження цинку з цинкатного електроліту. Показано, що розсіювальна здатність (рівномірність покриття) збільшується в 2–4 рази в залежності від концентрації ДНА–бор, електропровідність електроліту не змінюється, корозійна стійкість Zn–ДНА–бор-покриття збільшується (за струмами корозії) в 2,6 рази в 3 %-ому розчині NaCl і в 3 рази в кліматичній камері.

Ключові слова: детонаційні наноалмази, бор, цинк, цинкатні електроліти, корозійна стійкість.

The effect of detonation nanodiamonds, doped with boron (boron–DND) in detonation synthesis on the process of zinc electrochemical deposition from zincate electrolyte is investigated. It is shown that the scattering power (coating uniformity) increases 2–4 times (depending on the concentration of DND–boron electrolyte conductivity does not change, the corrosion resistance of Zn–DND–boron coating increases 2.6 times in 3 % NaCl solution (corrosion currents) and 3 times in the climatic chamber.

Keywords: detonation nanodiamonds, boron, zinc, zincate electrolytes, corrosion resistance.

1. 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. – 2001. – № 2. – С. 52–57.
2. Буркат Г. К. Матулайтине И. В. Сравнительные исследования цинкатных электролитов с различными ПАВ // Новое в технологии и функциональных гальванических покрытиях: Тез. докл. – Ленинград, 1990. – С. 57–60.
3. Долматов В. Ю., Кулакова И. И., Муцунткі В. и др. Инфракрасные спектры детонационных наноалмазов, модифицированных во время синтеза // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 5. – С. 61–79.
4. Долматов В. Ю., Панова А. Н., Бочечка А. А. и др. Влияние условий синтеза детонационных наноалмазов на их термостойкость // XVII Междунар. конф. “Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения”: Сб. ст. – К.: ИСМ им. Бакуля НАН Украины, 2014. – Вып. 17. – С. 213–219.
5. Dolmatov V., Panova A., Lapchuk N. et al. Comparative analysis of EPR and Raman scattering spectra of powders of compacted detonation nanodiamonds doped during synthesis // 9th Int. Conf. “New diamond and Nanocarbons”, Shizuoka, Japan, 24–29 May, 2015: the Book of Abstract. – Shizuoka, Japan, 2015. – P. 175.
6. Стародубец Е. Е. Механизм электродных процессов с участием комплексов цинка (II): Эксперт и квантово-химический подход: дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 2001.

Поступила 08.04.16