

# Использование реверсивного режима электролиза при электроосаждении композиционных электрохимических покрытий цинк – коллоидный графит

Т. Ю. Шевченко, Н. Д. Соловьева

---

Исследовано влияние нестационарного режима электролиза на качество электроосаждаемого композиционного покрытия цинк – коллоидный графит ( $C_{\text{колл}}$ ). Установлены оптимальные параметры реверсивного режима электролиза, обеспечивающие получение равномерных, мелкокристаллических, обладающих хорошей коррозионной стойкостью композиционных покрытий цинк – коллоидный графит.

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

---

Influences of a non steady-state mode electrolysis for quality of an electrodeposited composite coating zinc – colloidal graphite ( $C_{\text{coll}}$ ) was investigated. Optimum parameters of a reversible mode electrolysis providing reception of uniform, fine-grained, corrosion resistance composite coating zinc – colloidal graphite were established.

**Keywords:** composite electrochemical coatings (CEC), non steady-state electrolysis, colloidal graphite ( $C_{\text{coll}}$ ).

---

## Введение

Широкое использование электролитического цинкового покрытия в значительной степени определяется его защитными и физико-механическими свойствами [1 – 5]. Известно, что увеличение защитной способности цинкового покрытия может быть достигнуто путем формирования пассивной пленки (хроматирование, хромитирование, фосфатирование [5, 6], обработки основаниями Шиффа [7]). Одним из перспективных направлений повышения защитной способности цинкового покрытия является электроосаждение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) [5, 9], которое обеспечивает повышение коррозионной стойкости, износостойкости изделий, способствует увеличению длительности эксплуатации. Изменение свойств гальванического покрытия, в том числе и КЭП, можно добиться использованием нестационарного режима электролиза. Преимущество нестационарного

режима электролиза по сравнению с традиционным нанесением гальванопокрытий на постоянном токе состоит в значительно большем количестве независимых параметров, контролирующих процесс осаждения [8].

Применение импульсных и реверсивных режимов электролиза обеспечивает интенсификацию процесса, которая связана с увеличением плотности тока в катодном импульсе, позволяет упростить состав электролита, уменьшив концентрацию добавок поверхностно активных веществ или полностью отказавшись от них. Сведения о применении нестационарного режима электролиза в электролитах осаждения КЭП на основе цинка в литературе малочисленны.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей процесса нанесения цинка и КЭП на основе цинка из сульфатного электролита, обеспечивающего получение равномерных осадков с высокой скоростью.

## Методика эксперимента

Электроосаждение КЭП на основе цинка проводили на стальную основу (сталь 45) из кислого электролита цинкования состава:  $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$  — 310 г/л,  $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$  — 75 г/л,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$  — 30 г/л с добавкой коллоидного графита ( $C_{колл}$ ) при температуре 25°C [1, 2, 9]. Коллоидный графит вводили в виде дисперсии в количестве 0,5 – 5 мл/л.

Рабочую поверхность стальных электродов подвергали механическому шлифованию наждачной бумагой марки (ГОСТ 10054-80), химическому обезжириванию в растворе состава, г/л:  $Na_2CO_3$  — 40,  $Na_3PO_4 \cdot 12 H_2O$  — 40,  $Na(OH)$  — 40 г/л, травлению в растворе  $HCl$  — 150 г/л в течение 70 с. После каждой операции проводили промывки в холодной проточной и дистиллированной воде [2].

Плотности катодного тока изменяли от 250 до 600 А/м<sup>2</sup>. При использовании реверсивного режима плотность анодного тока варьировали от 100 до 150 А/м<sup>2</sup>. Соотношение времени катодной поляризации ( $t_k$ ) ко времени анодной поляризации ( $t_a$ ) составляло 20 с/1 с, 12 с/1 с. Поляризацию осуществляли с помощью потенциостата IPC-2000, P-8S. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Катод имел рабочую поверхность  $1 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. Анодом служила цинковая пластина размером  $0,02 \times 0,02$  м<sup>2</sup>. Толщина наносимого покрытия составляла 15 мкм. Для исследований использовали электрохимические методы: гальваностатический, потенциодинамический. Микротвердость сплавов измеряли на приборе ПМТ-3 (ГОСТ 9450-76) методом статистического вдавливания четырехгранной алмазной пирамиды с углом в вершине 136° под нагрузкой индентора 100 г. Микротвердость рассчитывали по формуле:

$$H = \frac{1854P}{C^2}, \quad (1)$$

где  $P$  — масса гири, г;  $C$  — длина диагонали, мм.

При определении коэффициента трения покрытия в качестве контртела использовали стальной образец массой 1 г. Коэффициент трения определялся по углу наклона образца, при котором происходило скатывание контртела.

Морфологию свежесажженного покрытия анализировали по фотографиям, полученным с помощью цифрового фотоаппарата CANON и микроскопа серии Axio Imager. Использовали сканирующую туннельную и атомно-силовую микроскопию (микроскоп СММ-2000).

Анализ защитной способности электроосаждаемых покрытий проводили путем снятия на них

потенциодинамических кривых в 3% растворе  $NaCl$  при скорости развертки потенциала 4 мВ/с от потенциала погружения в анодную и катодную области.

## Результаты эксперимента и их обсуждение

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 [10]. При использовании постоянного тока вести процесс осаждения компактного металла на предельной диффузионной плотности ( $i_d$ ) (или близко к ней) не представляется возможным, тогда как при этой плотности тока в импульсном или реверсивном токе осаждаются покрытия требуемого качества [10].

Для получения КЭП на основе цинка в качестве дисперсной фазы использовали коллоидный графит ( $C_{колл}$ ) [11], с размером частиц 1 – 10 мкм.

В результате ранее проведенных исследований было установлено [12, 13], что оптимальной концентрацией коллоидного графита в растворе электролита является 2 мл/л. При данной концентрации  $C_{колл}$  и использовании реверсивного тока происходит заращение частиц дисперсной фазы и формируются равномерные покрытия (рис. 1).

Известно, что образование композиционного электрохимического покрытия обусловлено действием нескольких сил: адгезионной, гравитационной, адсорбционной [9, 14]. Для выявления определяющей из перечисленных сил проводилось визуальное наблюдение за состоянием поверхности рабочего электрода в суспензии без наложения тока и катодной поляризации, при его расположении в электрохими-

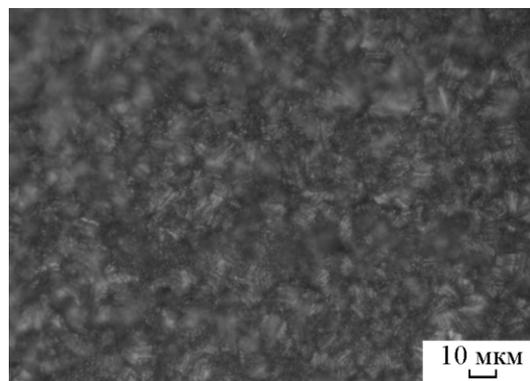


Рис. 1. Микрофотография поверхности образца с нанесенным КЭП на основе  $Zn$  толщиной 15 мкм на сталь 45 из кислого электролита цинкования с добавкой  $C_{колл}$  — 2 мл/л.

ческой ячейке под углом по отношению ко дну. Было установлено отсутствие гравитационного взаимодействия частиц коллоидного графита с поверхностью электрода в течение 30 минут. Высказано предположение о том, что частицы дисперсной фазы переносятся к поверхности электрода с помощью электрофореза. С этой целью определяли электрокинетический потенциал на границе частица коллоидного графита – электролит. Электрофоретические подвижности частиц рассчитывали предполагая, что при осаждении в однородном электрическом поле, масса электрофоретического осадка пропорциональна напряженности поля и времени осаждения в соответствии с формулой [14]:

$$\Delta m = U_{эф} ctSE, \quad (2)$$

где  $U_{эф}$  — эффективная электрофоретическая подвижность, м/(В·с);  $E$  — напряженность поля, В/м;  $c$  — концентрация твердой фазы, г/л;  $t$  — время осаждения, с;  $S$  — поверхность электрода, м<sup>2</sup>.

Проводили расчет электрокинетического потенциала  $\zeta$ , используя  $U_{эф}$  [14]:

$$U_{эф} = \frac{\epsilon \zeta E}{4\pi\eta}, \quad (3)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость дисперсной среды, Ф/м;  $\eta$  — вязкость дисперсионной среды, которая для условий эксперимента составляла  $2934 \cdot 10^{-6}$  Па·с.

Значение эффективной электрофоретической подвижности частиц  $U_{эф}$  коллоидного графита в зависимости от режима электролиза (величины  $i_k, i_a$ , а также длительности катодного импульса) колеблется от 11 до 116 м<sup>2</sup>/(В·с). Причем с увеличением плотности поляризующего тока наблюдается тенденция к увеличению  $U_{эф}$ . Величина рассчитанного  $\zeta$ -потенциала мала и в среднем изменяется от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $79 \cdot 10^{-6}$  В в выбранном диапазоне плотностей катодного и анодного токов и времени катодной поляризации.

Полученные экспериментальные данные показывают, что частицы  $C_{колл}$  имеют положительный заряд и могут электрофоретически участвовать в процессе формирования покрытий. О включении коллоидного графита в состав покрытия свидетельствует изменение поляризационной емкости  $C_{пол}$  процесса электроосаждения КЭП Zn –  $C_{колл}$  по сравнению с электроосаждением цинка в реверсивном режиме (рис. 2). Расчет  $C_{пол}$  проводили на основании  $E - t$ -кривых процесса электроосаждения согласно формулы

$$C_{пол} = \frac{i}{\Delta E / \Delta t}. \quad (4)$$

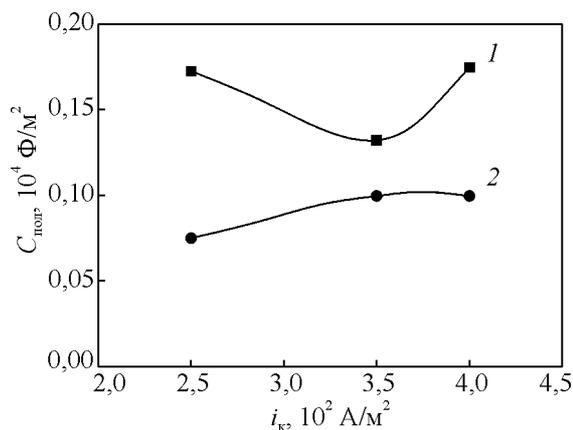


Рис. 2. Поляризационная ёмкость электроосаждения  $C_{пол}$  Zn (1) и КЭП Zn –  $C_{колл}$  (2) на сталь 45 из кислого электролита цинкования с добавкой  $C_{колл} = 2$  мл/л (для КЭП Zn –  $C_{колл}$ ) при 25°С в реверсивном режиме.

При адсорбции частиц коллоидного графита изменяется энергия межфазного взаимодействия, увеличивается шероховатость, число энергетически выгодных участков поверхности. Это может быть причиной образования более мелкокристаллической

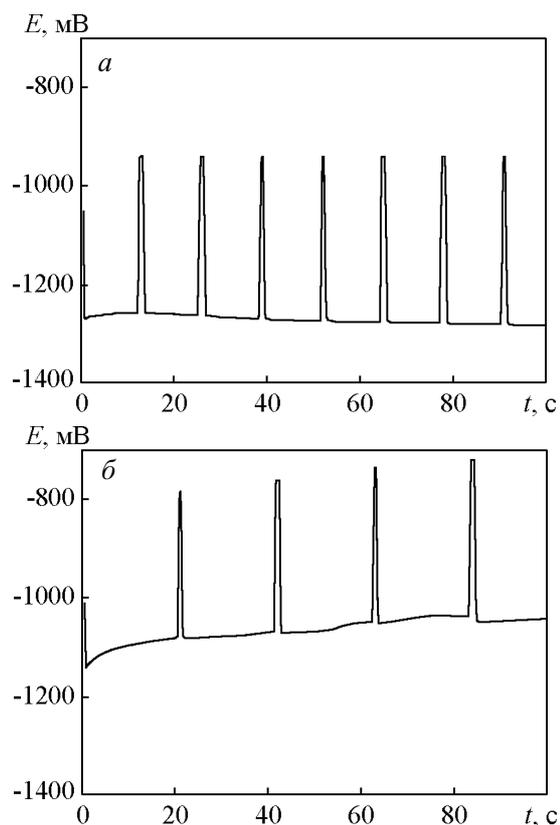


Рис. 3.  $E - t$ -кривые электроосаждения КЭП Zn –  $C_{колл}$  на сталь 45 из кислого электролита цинкования с добавкой  $C_{колл} = 2$  мл/л при 25°С в реверсивном режиме: а –  $i_k = 500 \text{ A/M}^2, i_a = 150 \text{ A/M}^2, t_k/t_a = 12 \text{ c/1 c}$ ; б –  $i_k = 600 \text{ A/M}^2, i_a = 150 \text{ A/M}^2, t_k/t_a = 20 \text{ c/1 c}$ .

Таблица 1

Результаты электроосаждения КЭП на основе Zn на сталь 45 из кислого электролита цинкования с добавкой  $C_{\text{колл}}$  – 2 мл/л при 25°C

$i_k$ , А/м <sup>2</sup>	$i_a$ , А/м <sup>2</sup>	$t_k/t_a$ , с/с	Характеристика получаемого покрытия
250	100	12/1	темно-серое, неравномерное
300	100	12/1	темно-серое, неравномерное, шероховатое
350	100	12/1	темно-серое, неравномерное, шероховатое
400	100	12/1	светло-серое, неравномерное, шероховатое
450	100	12/1	светло-серое, полублестящее, равномерное
500	100	12/1	светло-серое, равномерное
600	100	12/1	светло-серое, равномерное, шероховатое
250	150	12/1	темно-серое, неравномерное
300	150	12/1	светло-серое, неравномерное
350	150	12/1	темно-серое, неравномерное
400	150	12/1	светло-серое, равномерное
450	150	12/1	светло-серое, неравномерное
500	150	12/1	светло-серое, равномерное
600	150	12/1	светло-серое, равномерное
250	100	20/1	темно-серое, неравномерное
300	100	20/1	темно-серое, неравномерное, шероховатое
350	100	20/1	темно-серое, неравномерное, шероховатое
400	100	20/1	светло-серое, неравномерное, шероховатое
450	100	20/1	светло-серое, равномерное
500	100	20/1	светло-серое, неравномерное
600	100	20/1	светло-серое, неравномерное
250	150	20/1	темно-серое, неравномерное
300	150	20/1	темно-серое, неравномерное, шероховатое
350	150	20/1	темно-серое, неравномерное, шероховатое
400	150	20/1	темно-серое, неравномерное, шероховатое
450	150	20/1	темно-серое, неравномерное, шероховатое
500	150	20/1	темно-серое, неравномерное, шероховатое
600	150	20/1	светло-серое, равномерное

металлической фазы. Результаты электроосаждения КЭП на основе Zn из суспензии, содержащей 2 мл/л  $C_{\text{колл}}$  представлены на рис. 3 и в табл. 1.

Результаты сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии, представленные на рис. 4 и 5 свидетельствуют, что размер зерен электролитического цинка лежит в пределах 100–600 нм. Электроосаждение КЭП Zn –  $C_{\text{колл}}$  в диапазоне плотностей катодного тока от 250 до 600 А/м<sup>2</sup> позволило установить, что светлые равномерные покрытия формируются при  $i_k \geq 450$  А/м<sup>2</sup> (табл. 1, рис. 3а). Можно предположить, что причиной образования более мелкокристаллической металлической фазы

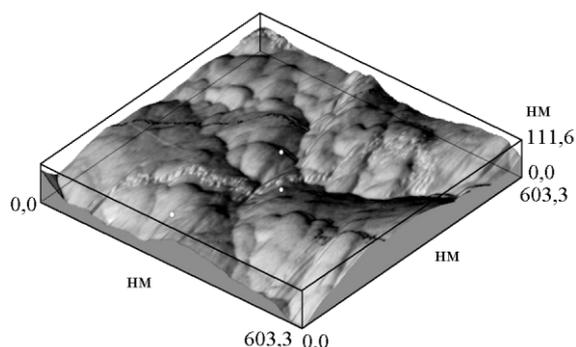


Рис. 4. Атомно-силовая микроскопия поверхности образца КЭП Zn –  $C_{\text{колл}}$ , электроосажденного на сталь 08КПТ из кислого электролита цинкования с добавкой  $C_{\text{колл}}$  – 2 мл/л при 25°C в реверсивном режиме  $i_k = 600$  А/м<sup>2</sup>,  $i_a = 100$  А/м<sup>2</sup>,  $t_k/t_a = 20$  с/1 с.

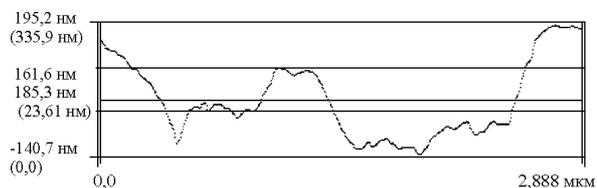


Рис. 5. Профилограмма поверхности образца КЭП Zn –  $C_{\text{колл}}$ , электроосажденного на сталь 08КПТ из кислого электролита цинкования с добавкой  $C_{\text{колл}}$  – 2 мл/л при 25°C в реверсивном режиме  $i_k = 600$  А/м<sup>2</sup>,  $i_a = 100$  А/м<sup>2</sup>,  $t_k/t_a = 12$  с/1 с.

является изменение энергии межфазного взаимодействия при осаждении частиц коллоидного графита, увеличение шероховатости, числа энергетически выгодных участков поверхности, а также увеличение плотности тока в период катодной поляризации.

Наибольший практический интерес представляют покрытия Zn –  $C_{\text{колл}}$ , полученные в реверсивном режиме при  $t_k/t_a = 20$  с/1 с и 12 с/1 с,  $i_k = 500, 600$  А/м<sup>2</sup>,  $i_a = 100, 150$  А/м<sup>2</sup>. Для этих режимов определены коэффициент трения покрытий и их микротвердость (табл. 2). При более длительной катодной поляризации количество графита в составе покрытия увеличивается, что приводит к некоторому снижению микротвердости и коэффициента трения. Таким образом, установлена возможность получения КЭП на основе цинка с коллоидным графитом, облада-

Таблица 2

Микротвердость и коэффициент трения КЭП Zn –  $C_{\text{колл}}$  на сталь 45 из кислого электролита цинкования с добавкой  $C_{\text{колл}}$  – 2мл/л при 25°C

$i_k$ , А/м <sup>2</sup>	$i_a$ , А/м <sup>2</sup>	$t_k/t_a$ , с/с	Микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>	Коэффициент трения
500	150	20/1	80,5	0,376
600	150	20/1	74,2	0,601
500	150	12/1	135	0,577
600	150	12/1	84	0,601

ющей микротвердостью, соизмеримой с микротвердостью электролитического цинка ( $50 - 120 \text{ кгс/мм}^2$ ), имеющего меньший коэффициент трения и защитную способность в 1,5 раза выше, чем у электролитического цинка.

## Выводы

1. Рассчитаны электрофоретические подвижности и электрокинетические потенциалы частиц коллоидного графита в электролите состава:  $\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O} - 310 \text{ г/л}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} - 75 \text{ г/л}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} - 30 \text{ г/л}$ ,  $C_{\text{колл}} - 2 \text{ мл/л}$  при  $25^\circ\text{C}$  в изучаемом диапазоне плотностей тока.

2. Исследование электроосаждения КЭП  $\text{Zn} - C_{\text{колл}}$  позволило установить, что частицы электрофоретически взаимодействуют с материалом подложки и свежееосажденным цинком, о чем свидетельствует рассчитанная поляризационная емкость процесса цинкования и формирования КЭП  $\text{Zn} - C_{\text{колл}}$ . Установлено, что для исследованных растворов оптимальной концентрацией коллоидного графита в растворе электролитов является  $2 \text{ мл/л}$ .

3. Установлено, что при электроосаждении КЭП  $\text{Zn} - C_{\text{колл}}$  в серноокислом электролите на нестационарном токе наиболее оптимальными являются режимы  $t_{\text{к}}/t_{\text{а}} = 20 \text{ с/1 с}$  и  $12 \text{ с/1 с}$ ,  $i_{\text{к}} = 500$  и  $600 \text{ А/м}^2$ ,  $i_{\text{а}} = 100$  и  $150 \text{ А/м}^2$ . При этой плотности тока покрытия получаются равномерные, мелкокристаллические.

## Литература

1. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах. Под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985, т. 1, 240 с.
2. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника. М.: Металлургия, 1987, 736 с.
3. Елинек Т.В. Обзор мировой специальной литературы за 2003 – 2004 г. Гальванотехника и обработка поверхности. 2005, № 3, с. 16 – 17.
4. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус, 2008, 252 с.
5. Лунг Бернгард, Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Сабурбаев В.Ю. Способ получения композиционных

покрытий на основе цинка. Патент РФ №2169798, C25D3/22, C25D15/00 публ. 27.06.2001

6. Грубин С.Д., Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Харламов В.И., Горшков Д.С., Осипчик В.С., Ваграмян Т.А. Бесхроматная пассивация цинковых покрытий. Гальванотехника и обработка поверхности, 2005, т. 13, № 3, с. 35 – 39.
7. Атарн Г., Сачен Х.П., Шивакумара С., Наик Я.А., Венкатеша Т.В. Обработка поверхности цинка основаниями Шиффа и исследование его коррозии. Электрохимия, 2007, т. 43, № 7, с. 886 – 892.
8. Пеганова Н.В., Цупак Т.Е. Электроосаждение никеля из разбавленного ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме. Гальванотехника и обработка поверхности, 2007, т. 15, № 4, с. 18 – 24.
9. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977, 270 с.
10. Гамбург Ю.Д. Ответы на вопросы читателей. Гальванотехника и обработка поверхности, 2003, т. 11, № 4, с. 60 – 65.
11. Яковлев А.В., Финаснов А.И., Забужков С.Л., Настасин В.А., Краснов В.В., Целуйкин В.Н., Артеменко А.А. Наноструктурирование неорганических материалов для создания полифункциональных композитов. Международный форум по нанотехнологиям. 3 – 5 декабря 2008 г. Сб. тез. докладов научно-технологических секций, т. 1. М.: Роснано, 2008, с. 712 – 714.
12. Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д. Влияние режима электролиза на свойства композиционных электрохимических покрытий цинк – коллоидный графит. Материалы и технологии XXI века: труды научнотехнической конференции, посвященной 40-летию кафедры “Материаловедение” ЭТИ СГТУ, 20 мая 2009 г., Саратов, 2009, с. 83 – 87.
13. Шевченко Т. Ю., Соловьева Н.Д. Электроосаждение КЭП цинк – коллоидный графит в нестационарном режиме. Покрытия и обработка поверхности. Тезисы докладов 8-ой Международной конференции, Москва, 22 – 24 марта 2011 г. М.: СК “Олимпийский”, 2011, с. 95 – 96.
14. Дейнега Ю.Ф., Ульберг З.Р. Электрофоретические композиционные покрытия. М.: Химия, 1987, 240 с.
15. Ван Д.Л., Ву Ю.К., Жон Ч.Ю., Жан В.К., Ли М.Ч., Шен Ж.Н. Влияние параметров импульса на нанокристаллические цинковые покрытия, электроосажденные из кислого сульфатного электролита. Электрохимия, 2009, т. 43, № 3, с. 310 – 314.

Статья поступила в редакцию 10.10.2011 г.

**Шевченко Татьяна Юрьевна** — *Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина, аспирант. Специализируется в области технологии электрохимических производств. E-mail: Shevchenko.tatyana@list.ru; tep@techn.sstu.ru.*

**Соловьева Нина Дмитриевна** — *Энгельский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина, доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой. Специалист в области технологии электрохимических производств. E-mail: tep@techn.sstu.ru; tepeti@mail.ru.*