

Электроосаждение композиционных покрытий на основе цинка, модифицированных углеродным материалом

Т. Ю. Шевченко, Н. Д. Соловьева, Г. Г. Нечаев, Е. Л. Сурменко

Исследовано влияния концентрации дисперсной фазы (ДФ) — коллоидного графита ($C_{\text{колл}}$), нестационарного режима электролиза на процесс электроосаждения Zn и композиционных электрохимических покрытий (КЭП) цинк – коллоидный графит. Изучены физико-механические свойства электроосаждаемых композиционных покрытий.

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

A study of the effect of concentration of the dispersed phase (DP) — colloidal graphite (C_{coll}), non steady-state electrolysis on the process of electrodeposition of Zn and composite electrochemical coatings (CEC) zinc – colloidal graphite. The physical and mechanical properties of the composite coatings electrodepositable.

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

Введение

Важную роль по повышению срока службы металлопродукции играют защитные покрытия, использование которых позволяет увеличить стойкость и долговечность стальных изделий. Это один из эффективных путей снижения потерь металла от коррозии. Из металлических покрытий в мировой практике наиболее широко применяют цинковые, физико-химические свойства которых позволяют успешно использовать их для защиты металлоизделий от коррозии [1 – 5]. По объему и номенклатуре защищаемых от коррозии изделий цинковому покрытию нет равных среди других металлических покрытий [5], благодаря многообразию технологических процессов цинкования, их относительной простоте, возможности широкой механизации и автоматизации, высокими технико-экономическими показателями [1 – 5].

Повысить защитную способность цинковых покрытий можно путем внедрения в металлическую матрицу неметаллических включений ДФ, то есть путем электроосаждения КЭП [4, 6, 7].

Создание КЭП — одно из важных направлений современной гальванотехники. Включаясь в покрытия, дисперсные частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают им новые качества (антифрикционные, магнитные, каталитические). Благодаря этому КЭП находят широкое применение в машиностроении, приборостроении, при изготовлении медицинских инструментов и химической аппаратуры [6, 7, 13 – 15].

Перспективным направлением улучшения физико-химических характеристик является применение нестационарных режимов электролиза [8 – 10].

Цель данной работы — изучение кинетики электроосаждения и свойств Zn и композиционных электрохимических покрытий цинка с коллоидным графитом, полученных из сульфатного электролита в реверсивном режиме.

Методика эксперимента

Электроосаждение КЭП на основе цинка проводили на стальную основу (сталь 45) 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 с добавкой коллоидного графита ($C_{колл}$) при температуре 25 °С [1, 6].

Рабочую поверхность стальных электродов подвергали механическому шлифованию наждачной бумагой марки (ГОСТ 10054-80), химическому обезжириванию в растворе состава, г/л: Na_2CO_3 — 40, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ — 40, $Na(OH)$ — 40, травлению в растворе HCl — 150 г/л в течение 70 с [1]. После каждой операции проводили промывку в холодной проточной и дистиллированной воде.

Катодные плотности тока изменяли от 250 до 600 А/м². При использовании реверсивного режима анодную плотность тока варьировали от 100 до 150 А/м². 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 Р-8S. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Катод имел рабочую поверхность $1 \cdot 10^{-4}$ м². Анодом служила цинковая пластина размером $0,02 \times 0,02$ м². Толщина наносимого покрытия составляла 15 мкм. Для исследований использовали электрохимические методы: гальваностатический, потенциодинамический, поляризация реверсивным током. Микротвердость сплавов измеряли на приборе HV5-1000В (ГОСТ 9450-76) методом статистического вдавливания алмазной пирамидки под нагрузкой 25 г [16]. Отпечатки наносили на расстоянии не менее двух диагоналей друг от друга. Твердость по методу Виккерса (HV , кг/мм²) определяли при помощи индентера пирамидальной формы с противолежащим углом 136° по формуле

$$HV = \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,8544 \frac{F}{d^2}, \quad (1)$$

где α — наклон алмазного индентера пирамидальной формы; F — испытательное усилие, кг; d — средняя длина диагонали отпечатка, мм.

Определение пористости проводили с использованием программы “Микрошлиф” на анализаторе изображения микроструктур АГПМ-6М ФУЛК 401163.001-01. Поле изображения, получаемого с использованием АГПМ-6М, составляло 430 мкм.

Защитную способность электроосаждаемых покрытий анализировали 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. Кроме того, скорость коррозионного

разрушения оценивали гравиметрически, после выдержки стальных образцов с нанесенным Zn и КЭП Zn — коллоидный графит.

Массовый показатель ($K_{масс}$, кг/(м²·ч)) коррозии рассчитывали по уравнению:

$$K_{масс} = \frac{\Delta m}{st}, \quad (2)$$

где Δm — изменение массы образца до и после коррозии, кг; s — площадь обрабатываемой поверхности электрода, м²; t — время обработки, ч.

Электропроводность измеряли кондуктометром с датчиком наливного типа УЭП-И-С.

Спектральный анализ проводили с помощью лазерного спектроаналитического комплекса, включающего в себя лазер на Nd:YAG, дифракционный спектрограф ДФС-458С и ПЗС-приставка МИРС.

Результаты эксперимента и их обсуждение

В результате ранее проведенных исследований была установлена возможность получения композиционных покрытий на основе цинка, модифицированных углеродным материалом ($C_{колл}$) [11, 12]. Коллоидный графит вводили в виде дисперсии в количестве 0,5 – 15 мл/л. Для определения массовой доли графита в суспензии (этаноле) проводили выпаривание раствора. Экспериментальные данные показали, что массовая доля сухого вещества в суспензии составляет от 6 до 10 масс. %.

Согласно литературным данным углеродный материал обеспечивает формирование таких свойств поверхности раздела фаз в цинковом покрытии, где граница раздела “частица – цинк” служит усиливающим и упрочняющим звеном в структуре композиционного покрытия [4].

При электроосаждении КЭП из электролитов-суспензий частицы подходят к поверхности катода вследствие перемешивания, броуновского движения, за счет сил гравитации, электрофоретическим путем. Считается, что перенос частиц к катоду обеспечивается адсорбцией на их поверхности катионов осаждаемого металла или других ионов [6]. Используя данный подход, можно предположить, что введение в электролит неметаллических частиц в виде дисперсии должно изменить электропроводность системы. Для выявления воздействия коллоидного графита на электропроводность электролитной системы исследовали многокомпонентные водные растворы и суспензии осаждения цинка и КЭП на его основе (табл. 1). Из табл. 1 следует, что с введением коллоидного графита происходит незначительное снижение проводимости. Одной из причин данного

Таблица 1

Удельная электропроводность (σ , См/м) растворов и суспензий осаждения Zn и КЭП Zn – C_{колл}

	Концентрация ДФ (C _{колл}), мл/л				
	0	2	5	10	15
σ , См/м	6,70 ± 0,01	6,67 ± 0,01	6,58 ± 0,01	6,51 ± 0,01	6,26 ± 0,01

явления может быть адсорбция ионов электролита, в частности ионов Zn²⁺ на графите. В результате уменьшается число “свободных” гидратированных ионов в электролите, возрастает количество частиц графита, несущих на себе адсорбированные ионы. Подвижность данных частиц ниже, чем у “свободных” ионов, что отражается на электропроводности раствора. Таким образом, измерения электропроводности суспензии в исследуемых электролитных системах позволяют высказать предположение об адсорбции ионов электролита частицами коллоидного графита. На это указывает и значение электрокинетического потенциала на границе частица электролит, равное +79·10⁻⁶ В. Наличие положительного заряда должно сказаться на кинетике электроосаждения КЭП.

Измерения потенциала свежесоосажденных КЭП показали, что покрытия имеют более положительные значения (приблизительно на 17 – 21 мВ), чем потенциал электроосажденного Zn. Согласно литературным данным [13 – 15] включение графитового материала в металлическую матрицу приводит к смещению потенциала в область более положительных значений. Таким образом, полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о включении частиц коллоидного графита в состав покрытия.

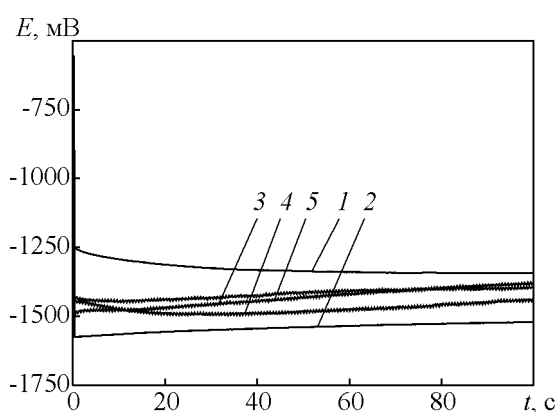


Рис. 1. E – t кривые электроосаждения Zn (1) и КЭП на основе Zn (2 – 5) на сталь 45 из электролита состава: ZnSO₄·7H₂O – 310 г/л, Na₂SO₄·10H₂O – 75 г/л, Al₂(SO₄)₃·18H₂O – 30 г/л, при 25°С в стационарном гальваностатическом режиме при катодном токе i_к = 600 А/м². Содержание коллоидного графита в электролите, мл/л: 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15.

На гальваностатических кривых электровосстановления Zn и КЭП Zn – C_{колл} на стальном электроде (рис. 1) на первых секундах наблюдается резкое смещение потенциала в сторону более электроотрицательных значений. По истечению примерно 10 с устанавливается стационарное состояние, обусловленное протеканием процессов электровосстановления цинка из гидратированных ионов, выделения водорода и взаимодействия образующихся в приэлектродном слое гидроксидных соединений цинка (ZnOH⁺, Zn(OH)₂) с поверхностью катода. С введением в раствор электролита коллоидного графита происходит смещение потенциала в сторону более отрицательных значений по сравнению с электроосаждением цинка. Частицы дисперсной фазы электролита, имеющие положительный заряд доставляются к катоду и там встраиваются в кристаллическую решетку растущего покрытия. На катодной поверхности частицы коллоидного графита выступают в качестве центров кристаллизации, определяя дальнейший рост электролитического осадка. В результате адсорбции частиц коллоидного графита происходит увеличение перенапряжения процесса электроосаждения КЭП. Наиболее электроотрицательный потенциал наблюдается при концентрации коллоидного графита 2 мл/л (0,02 г/л).

Включение в состав цинкового покрытия дисперсной фазы изменяет его физико-химические свойства, в частности защитную способность (табл. 2). Согласно данным табл. 2, наибольшей защитной способностью обладают покрытия, полученные из электролита с добавкой C_{колл} в количестве 2 мл/л, следовательно, дальнейшее увеличение содержания дисперсной фазы в растворе нецелесообразно.

Использование реверсивного режима электроосаждения Zn и КЭП Zn – C_{колл} обеспечивает

Таблица 2

Ширина области потенциалов пассивного состояния (ΔE) Zn и КЭП Zn – C_{колл} осажденных на сталь 45 из сернокислого электролита состава: ZnSO₄·7H₂O – 310 г/л, Na₂SO₄·10H₂O – 75 г/л, Al₂(SO₄)₃·18H₂O – 30 г/л с добавкой C_{колл}, при i_к = 600 А/м², t = 25°С

	Концентрация ДФ (C _{колл}), мл/л				
	0	2	5	10	15
Область пассивного состояния, ΔE , В	0,80	1,21	1,11	0,94	1,01

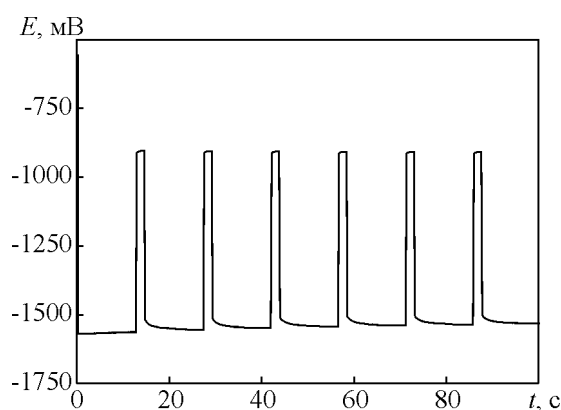


Рис. 2. $E - t$ кривая электроосаждения КЭП Zn – $C_{\text{колл}}$ на сталь 45 из электролита состава: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O - 310$ г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O - 75$ г/л, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O - 30$ г/л, $C_{\text{колл}} - 2$ мл/л, полученная в реверсивном режиме при $i_k = 600 \text{ A/m}^2$, $i_a = 150 \text{ A/m}^2$, $t_k/t_a = 12 \text{ c/1 c}$.

большую поляризуемость процесса (рис. 2) [11], что приводит к получению равномерных, мелкозернистых, малопористых осадков, обладающих пониженным коэффициентом трения (табл. 3). При включении анодной составляющей реверсивного режима происходит растворение цинка, материала подложки. В приэлектродном слое увеличивается концентрация ионов цинка, накапливаются ионы железа, которые при последующем катодном импульсе восстанавливаются на электроде. В результате формируется осадок, содержащий в своем составе помимо цинка атомы железа. Спектральный анализ изучаемых цинковых покрытий показал рост интенсивности спектральных линий для железа при переходе от стационарного режима электролиза к реверсивному от 39 ± 2 до 62 ± 2 . Из диаграмм, характеризующих элементный состав электролитических осадков Zn и КЭП Zn – $C_{\text{колл}}$ следует, что содержание графита при использовании реверсивного режима увеличивается (рис. 3а, б), а в составе покрытия, помимо цинка, железа и графита присутствует алюминий. Включение Al может быть связано с адсорбционной способностью его гидроксидных соединений, образующихся в приэлектродном слое

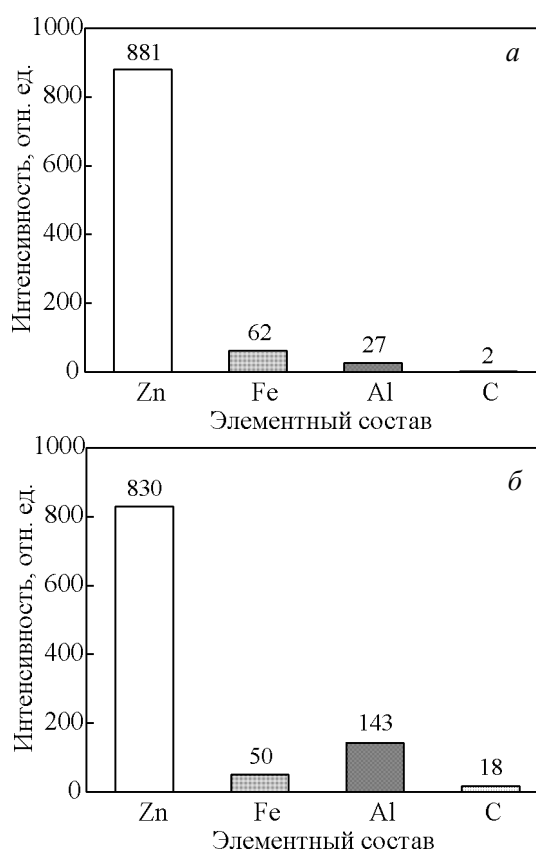


Рис. 3. Элементный состав: а – Zn покрытия, б – КЭП Zn – $C_{\text{колл}}$, полученных в реверсивном режиме при $i_k = 600 \text{ A/m}^2$, $i_a = 100 \text{ A/m}^2$, $t_k/t_a = 12/1$.

при катодной поляризации как на поверхности электрода, так и на частицах коллоидного графита.

Таким образом, при использовании реверсивного режима электролиза формируется сплав, содержащий частицы неметаллической фазы — графита.

Изменение качественного и количественного состава электролитического покрытия сказывается на его механических и физико-химических свойствах (табл. 3, 4). Введение в состав покрытия частиц коллоидного графита и использование реверсивного режима электролиза приводит к уменьшению пористости осадка, коэффициента трения и его микро-

Таблица 3

Микротвердость, пористость, коэффициент трения Zn покрытия и КЭП Zn – $C_{\text{колл}}$			
Режим электролиза	Пористость, %	Микротвердость, Н/м ²	Коэффициент трения
Zn покрытие			
Стационарный $i_k = 600 \text{ A/m}^2$	17	$906 \cdot 10^6$	0,445
Реверсивный $i_k = 600 \text{ A/m}^2$, $i_a = 100 \text{ A/m}^2$, $t_k/t_a = 12/1$	15	$430 \cdot 10^6$	0,401
Реверсивный $i_k = 600 \text{ A/m}^2$, $i_a = 150 \text{ A/m}^2$, $t_k/t_a = 12/1$	5	$604 \cdot 10^6$	0,364
КЭП Zn – $C_{\text{колл}}$			
Стационарный $i_k = 600 \text{ A/m}^2$	9	$834 \cdot 10^6$	0,305
Реверсивный $i_k = 600 \text{ A/m}^2$, $i_a = 100 \text{ A/m}^2$, $t_k/t_a = 12/1$	8	$794 \cdot 10^6$	0,268
Реверсивный $i_k = 600 \text{ A/m}^2$, $i_a = 150 \text{ A/m}^2$, $t_k/t_a = 12/1$	7	$1365 \cdot 10^6$	0,305

Таблица 4

Массовый показатель коррозии ($K_{\text{масс}}$) Zn и КЭП Zn – $C_{\text{колл}}$ электроосажденного из сернокислого электролита

Режим	$K_{\text{масс}}$, кг/(м ² ·ч)	
	Zn	КЭП Zn – $C_{\text{колл}}$
Стационарный $i_k = 600$ А/м ²	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Реверсивный $i_k = 600$ А/м ² , $i_a = 100$ А/см ² , $t_k/t_a = 12/1$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
Реверсивный $i_k = 600$ А/м ² , $i_a = 150$ А/м ² , $t_k/t_a = 12/1$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$

вердosti за исключением покрытия Zn – $C_{\text{колл}}$, полученного при $i_k = 600$ А/м², $i_a = 150$ А/м², $t_k/t_a = 12/1$. Этому режиму соответствует меньший массовый показатель коррозии для изучаемых покрытий (табл. 4). Полученные результаты можно объяснить формированием в указанном режиме наиболее мелкокристаллических покрытий.

Выводы

1. Определена оптимальная концентрация ДФ в электролите нанесения КЭП Zn – $C_{\text{колл}}$.

2. Установлено влияние нестационарного режима на физико-механические характеристики формируемых КЭП (увеличивается защитная способность, уменьшается пористость осадков, коэффициент трения, увеличивается микротвердость).

3. Определен элементный состав получаемых покрытий, в состав которых входят Zn, Fe, Al, C. Количество компонентов зависит от режима электролиза: плотности тока в период анодной поляризации, соотношения t_k/t_a .

4. Измерены основные физико-механические свойства (защитная способность, коэффициент трения, микротвердость, пористость).

5. Определены оптимальные параметры реверсивного режима электролиза, позволяющие получать осадки с улучшенными физико-механическими характеристиками (реверсивный режим при $i_k = 600$ А/м², $i_a = 100 - 150$ А/м², $t_k/t_a = 12/1$).

Литература

1. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. Под ред. М.А. Шлугера. Т. 1. М.: Машиностроение, 1985, 240 с.
2. Гальванотехника. Справ. изд. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. М: Металлургия, 1987, - 736 с.
3. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. М.: Глобус, 2008, 252 с.
4. Лунг Бернгард, Буркат Г.К., Долматов В.Ю., Сабурбаев В.Ю. Способ получения композиционных

- покрытий на основе цинка. Патент РФ №2169798, С25D3/22, С25D15/00 публ. 27.06.2001
5. Кудрявцев В.Н., Мамаев В.И., Окулов В.В., Скопинцев В.Д. Об областях применения цинковых покрытий; о составах фосфатирования под окраску; о составах раствора холодного оксидирования; о коррозионной стойкости Zn-покрытий с пассивацией; о “самозалечиваемости” пассивной Cr(VI) пленки; о цинк-ламельных покрытиях. Гальванотехника и обработка поверхности, 2011, т. XIX, № 4, с. 11 – 14.
6. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977, 270 с.
7. Мингазова Г.Г., Фомина Р.Е., Водопьянова С.В., Сайфуллин Р.С., Хайбиева В.Ш. Цинковые слои с наночастицами карбида кремния. Вестник Казанского технологического университета, 2012, т. 15, № 20, с. 84 – 86.
8. Гамбург Ю.Д. Применение импульсных и нестационарных режимов при электроосаждении металлов и сплавов. Гальванотехника и обработка поверхности, 2003, т. XI, № 4, с. 60 – 65.
9. Попович В.А., Гамбург Ю.Д., Сердюченко Н.А., Белименко Г.С., Ямнова Т.П. Электроосаждение цинка реверсируемым током: распределение металла, структура и свойства покрытий. Электрохимия, 1992, т. 28, № 3, с. 333 – 342.
10. Павлатоу Э.А., Спиреллис Н. Влияние условий импульсного осаждения металла на структуру и свойства нанокристаллических покрытий из чистого никеля и никелевых композитов. Электрохимия, 2008, т. 44, № 6, с. 802 – 811.
11. Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д., Нечаев Г.Г. Композиционные электрохимические покрытия на основе цинка, полученные в нестационарном режиме. Вестник Казанского технологического университета, 2012, т. 15, № 17, с. 73 – 76.
12. Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д. Использование реверсивного режима электролиза при электроосаждении композиционных электрохимических покрытий цинк-коллоидный графит. Перспективные материалы, 2013, № 1, с. 72 – 76.
13. Целуйкин В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства. Физико-химия поверхности и защита материалов, 2009, т. 9, вып. 3, с. 287 – 301.
14. Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Яковлев А.В., Целуйкина Г.В. Электроосаждение и свойства композиционных покрытий никель – графит. Перспективные материалы, 2009, № 2, с. 85 – 87.
15. Сайфуллин Р.С., Абдуллин И.А. Композиционные электрохимические покрытия. Современные исследования казанских химиков. Российский химический журнал ЖРХО им. Д.И. Менделеева, 1999, № 3 – 4, с. 63 – 67.
16. Чумаченко Г.В. Чумаченко Ю.Т. Материаловедение. М.: ФЕНИКС, 2008, 320 с.

Статья поступила в редакцию 18.11.2013 г.

Шевченко Татьяна Юрьевна — *Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.”, аспирант, специалист в области технологии электрохимических производств. E-mail: Shevchenko.tatyana@list.ru.*

Соловьева Нина Дмитриевна — *Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.”, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области технологии электрохимических производств. E-mail: tep@techn.sstu.ru; tepeti@mail.ru.*

Нечаев Геннадий Георгиевич — *ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.”, кандидат технических наук, доцент, специалист в области технологии электрохимических производств. E-mail: nechaevgg@rambler.ru.*

Сурменко Елена Львовна — *ФГБОУ ВПО “Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.”, кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий электроник, заместитель директора Поволжского ЦКП “Лазерные и оптические технологии”, сотрудник НПФ “Прибор-Т” СГТУ, специалист в области оптики, лазерной физики, лазерной техники и технологии, электронного машиностроения, теоретической механики. E-mail: surmenko@yandex.ru.*