

нона определяется электростатическим зарядным барьером на зародыше проявления [5]. В отличие от гидрохинона [6] фенидон, входящий в состав модифицированного восстанавливающего раствора, может отдавать электроны на зерно серебра без затруднений, но его окислительно-восстановительный потенциал не настолько отрицателен, чтобы обеспечить высокую скорость восстановления. В присутствии гидрохинона и фенидона продукт окисления последнего, по данным [7], может акцептировать электроны от гидрохинона. Таким образом, фенидон в составе супераддитивной смеси, функционируя как обратимый переносчик электронов, облегчает их перенос от гидрохинона к зерну AgHal и ускоряет процесс восстановления галогенида серебра [8].

Можно предположить, что функциональные добавки, адсорбируясь на микрокристаллах галогенида серебра, снижают потенциальный барьер, созданный избытком ионов Br^- , способствуя тем самым контакту фенидона, ответственного за непосредственное восстановление МК AgHal, с поверхностью МК. Согласно изложенным результатам, для эффекта САД решающее значение имеют две реакции: восстановление серебра адсорбированным фенидоном в присутствии добавок и восстановление окисленной формы фенидона гидрохиноном в присутствии добавок.

Таким образом, для процесса фотографического проявления, протекающего на поверхности ЦП, большое значение имеет эффективность адсорбции фенидона в присутствии добавок на поверхности серебра. Причем этот параметр зависит от характера и величины адсорбции вводимых функциональных добавок, так как адсорбируемые вещества могут экранировать поверхность электрода и изменять потенциал приэлектродного пространства, что приводит к существенному изменению скорости указанной реакции.

1. Коктыш Д.С., Беленков В.В., Рахманов С.К., Мамедов А.А. Модифицированное химическое проявление рентгеновских медицинских пленок. // Весті АН РБ. Сер. хім. наук. 1995. № 2. С.94.
2. Коктыш Д.С., Рогач А.Л., Руткевич Д.Л. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1994. № 2. С.11.
3. Umberger J. Q. // Phot. Sci. Eng. 1970. Vol. 14. N 2. P. 131.
4. Фаерман Г.П. // Усп. научн. фотограф. 1955. Т. 4. С. 127.
5. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. Л., 1980.
6. Поддымов В.П. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1979. Т. 25. N 4. С.251.
7. Fumio Karasawa, Akira Fujishima, Kenichi Honda // Phot. Sci. Eng. 1983. Vol. 27. N 3. P. 109.
8. Кобаяси Х., Оно Т., Мидзусава С. // Нихон сясин гаккайси. 1983. Т. 46. № 6. С. 491.

Поступила в редакцию 16.06.99

УДК 621.357.7

Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. ГАЕВСКАЯ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩЕГО ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

The weak-acid electrolyte has been developed for the electrodeposition of bright functionally Zn-Co coating. The character of solution composition and electrodeposition conditions effect upon the cobalt content was revealed. It was shown that in dependence on cobalt quantity, coprecipitated with zinc, the crystalline zinc (< 1 wt.% Co) as well as solid solution of cobalt in zinc ($\geq 2,5$ wt.% Co) can be obtained. Alloying of zinc with cobalt was shown to increase the coating's microhardness, wear and corrosion resistance.

Электроосаждение цинковых покрытий, легированных другими металлами, является одним из способов улучшения их эксплуатационных характеристик. В качестве легирующих добавок наиболее широко используются металлы подгруппы железа–никель [1–6], кобальт [6–9], железо [6, 10, 11], а также другие металлы– марганец [12], молибден [13], свинец [14], олово [14]. В результате



такого легирования модификация свойств цинковых покрытий достигается как за счет формирования более тонкой совершенной структуры осадка при совместном осаждении цинка с малым количеством легирующего металла, так и в результате осаждения более коррозионно-стойких фазовых структур–сплавов Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Mn, Zn-Sn и др. Покрытия цинк-кобальт обычно получают в слабокислых электролитах цинкования с различными органическими композициями, позволяющими даже без осветления (хроматирования) получать качественные блестящие покрытия, обладающие улучшенной коррозионной и защитной способностями к среде соляного и морского тумана. Однако вопрос о составах растворов и условиях осаждения гальваноосадков Zn-Co, обладающих необходимым набором функциональных свойств, в основном решается эмпирически. В литературе отсутствуют данные о влиянии количества легируемого металла на структуру покрытий цинк-кобальт и проявляемые ими свойства.

Цель настоящего исследования состояла в разработке состава слабокислого электролита и условий получения блестящего функционального покрытия цинк-кобальт с красивым декоративным внешним видом, изучении влияния различных факторов на химический и фазовый составы покрытий, а также на проявляемые ими физико-механические, электрические и коррозионные свойства.

Материал и методика

Электроосаждение покрытия цинк-кобальт проводили из разработанного нами слабокислого хлоридно-аммонийного раствора на поверхности меди или стали с использованием источника постоянного тока Б5–49. В качестве анода использовали цинк марки ЦО. Количество кобальта и цинка в покрытии определяли после его растворения с помощью атомно-абсорбционного спектрометра «ААС–4М». Погрешность анализа не превышала 1%. В качестве блескообразующих добавок использовали композиции торговых марок «Дипо–цинк» и «АВС». Фазовый состав и структуру покрытий цинк-кобальт изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН–3 на CoK -излучении (скорость записи составила 1 град/мин в интервале углов $2\theta = 16–110$ град). Размер параметров кристаллической решетки и размеров ОКР определялся по методу аппроксимирующей функции Коши. Запись Оже-спектров осуществляли с поверхности покрытия цинк-кобальт, а также на разных этапах ионного травления для исследования распределения элементов по всей глубине гальваноосадков. Коррозионные испытания изучаемых покрытий (толщина $8,5 \pm 0,5$ мкм) проводили в условиях повышенной относительной влажности и температуры (ГОСТ 9.308-85), а также при полном погружении образцов в 3%-ный раствор NaCl и последующем гравиметрическом определении убыли их массы. Микротвердость покрытия при его толщине ~30 мкм измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 20 г. Переходное электрическое сопротивление покрытий измеряли при постоянном токе в цепи 50 мА и нагрузке 40 г. Износостойкость оценивали методом возвратно-поступательного движения сферы (сталь ШХ-15 R=3 мм) по поверхности исследуемого образца со скоростью 25 мм/с, при нагрузке 50Н, без смазки, при количестве циклов 1000 и длине трассы 22 мм с последующим измерением ширины и глубины дорожки трения и определением объемного износа за один цикл.

Результаты и их обсуждение

Изучено влияние различных факторов – катодной плотности тока, температуры, pH, концентрации соли основного металла (хлорида цинка) и соли легирующего металла (хлорида кобальта) – на скорость осаждения покрытия, выход металла по току, химический состав гальваноосадков цинк-кобальт. Установлено, что скорость осаждения и выход по току практически не зависят от температуры, pH, концентрации соли легирующего металла в электролите цинкования и при $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ составляют 30 ± 2 мкм/ч и $95 \pm 3\%$ соответственно. Что

касается химического состава покрытия цинк-кобальт, то с ростом температуры от 8 до 50°C, pH от 3,3 до 6,5, концентрации Co(II) в электролите от 0,02 до 0,22 моль/л (при постоянной концентрации Zn(II)=0,45 моль/л) количество соосажденного с цинком кобальта возрастает в среднем от 0,1±0,05 до 0,27±0,02 вес.% (рис.1). Наиболее существенно на скорость осаждения, выход металла по току и химический состав покрытия влияет катодная плотность тока. При увеличении последней от 1 до 5 А/дм² скорость осаждения покрытия линейно возрастает от 18 до 70 мкм/ч, выход по току уменьшается от 98 до 70–75% из-за протекания параллельной реакции восстановления водорода, увеличивается также и количество соосажденного с цинком кобальта. Следует отметить, что в области малых плотностей тока (от 0,5 до 2,0 А/дм²) массовая доля кобальта возрастает с гораздо меньшей скоростью – от 0,12 до 0,18 вес.%, чем в области больших плотностей тока – от 0,18 до 0,6 вес.% с ростом i_k от 2 до 5 А/дм² (см. рис.1). Определяющее влияние на химический состав покрытия Zn-Co при фиксированном i_k и концентрации Co(II)=0,15 моль/л оказывает соотношение концентрации солей металлов в растворе. Наибольшее количество кобальта в покрытии (до 28 вес.%) соосаждается при соотношении Zn(II):Co(II)=0,3:1 (концентрация Zn(II)=0,05 моль/л), при этом мала скорость осаждения сплава (~9 мкм/ч), а также выход по току (~30%). Обусловлено это, по-видимому, наличием концентрационной поляризации: при небольшой концентрации соли цинка в электролите и преимущественном разряде на катоде ионов цинка приэлектродный слой быстро обедняется Zn(II), поэтому достаточно велика доля кобальта в покрытии. С ростом концентрации Zn(II) и изменением соотношения Zn(II):Co(II) от 0,3:1 до 1:1 наблюдается резкое уменьшение количества соосажденного с цинком кобальта от 28 до 1,2 вес.%, увеличение скорости осаждения покрытия от 9 до 25 мкм/ч и выхода по току от 30 до 85% (рис.2). Наиболее красивые по внешнему виду покрытия Zn-Co – однородные, плотные, блестящие – получены при соотношении Zn(II):Co(II) в электролите 2:1 и выше. Содержание кобальта в них составляет 0,18–0,25 вес.%, скорость осаждения и выход по току достигают предельных значений и составляют 30 – 32 мкм/ч и 98% соответственно.

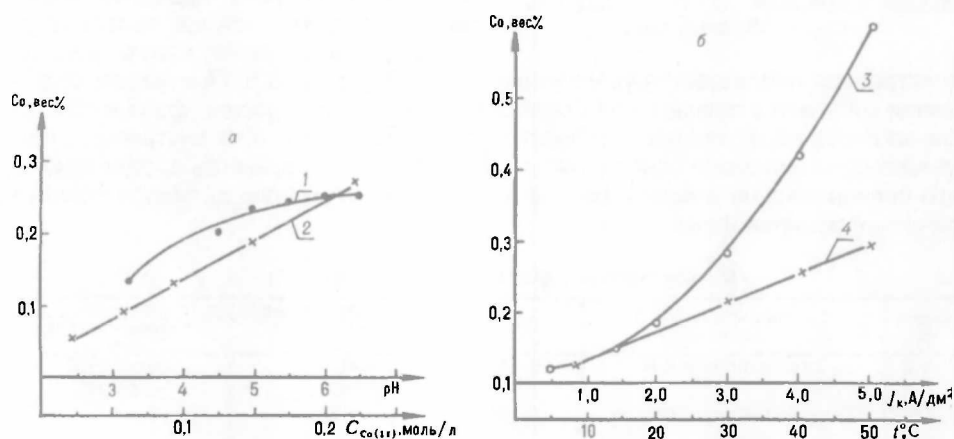


Рис.1 Зависимость количества соосажденного с цинком кобальта от а – pH (1), концентрации Co (II) (2), б – катодной плотности тока (3), температуры (4). При изменении одного параметра другие оставались постоянными: $T = 20^\circ\text{C}$, $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$, $C_{\text{Co(II)}} = 0,15 \text{ моль/л}$, pH=5

Таким образом, изменением соотношения концентрации ионов Zn(II) и Co(II) в электролите можно в достаточно широком диапазоне регулировать содержание кобальта в покрытии (от 0,05 до 28 вес.%) и в гораздо меньшем диапазоне (от 0,12 до 0,6 вес.%) путем изменения условий электроосаждения: катодной плотности тока, pH, температуры.

Рентгенографическое исследование гальваноосадков Zn-Co с разным содержанием кобальта в покрытии показало, что при малом содержании леги-

рующего металла (<1,2 вес.%) зафиксирована только фаза кристаллического цинка с полным набором дифракционных отражений 002, 100, 101, 102, 110, 112, 201 и параметрами решетки $a=b=0,2665$ нм, $c=0,4947$ нм, которые, согласно данным литературы, соответствуют гранецентрированной плотнейшей упаковке цинка. Область когерентного рассеяния (ОКР) образовавшихся зерен составляет 25–30 нм (таблица). С увеличением содержания кобальта в покрытии до 2,5 вес.% наблюдается изменение интенсивности отдельных рефлексов, а также изменение параметров кристаллической решетки: увеличение a и b до 0,2682 нм и уменьшение c до 0,4920 нм (см. таблицу), что свидетельствует об образовании твердого раствора кобальта в цинке. Увеличение концентрации кобальта в покрытии до 28 вес.% не приводит к дальнейшему изменению параметров кристаллической решетки, а только к уменьшению интенсивности одних рефлексов – 002, 101, 102, 112 и увеличению других – 100, 110 (рис.3), а также к уменьшению ОКР до 15–17 нм (см. таблицу).

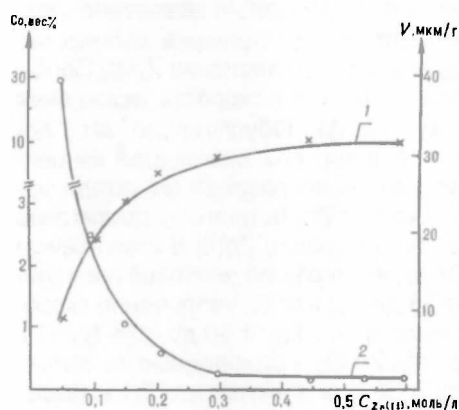


Рис.2 Зависимость скорости осаждения покрытия Zn-Co (1) и количества соосажденного с цинком кобальта (2) от концентрации Zn(II) в электролите. Условия осаждения: $T=20^{\circ}\text{C}$, $i_k=2$ А/дм², $C_{\text{Co(II)}}=0,15$ моль/л, pH=5

Таким образом, в зависимости от химического состава покрытия Zn-Co можно получить либо твердый раствор кобальта в цинке, если концентрация легирующего металла более 2,5 вес.%, либо цинк кристаллический, если содержание легирующего металла < 1,2 вес.%.

Оже-спектры покрытий Zn-Co с содержанием кобальта 0,18 вес.% свидетельствуют о включении очень малых количеств кислорода в покрытие (менее 1%) и равномерном его распределении по всей глубине гальваноосадков (рис.4). Это значит, что труднорастворимых гидроксосоединений, разряжающихся на катоде ионов Zn(II) и Co(II) в результате подщелачивания приэлектродного слоя, как полагают авторы [1], не образуется, хотя в процессе

электролиза наблюдается увеличение pH от 4,5 до 5,0–5,5. При малом содержании кобальта в покрытии на Оже-спектрах не зафиксирована фаза кобальта, как на внешней поверхности гальваноосадков Zn-Co, так и на внутренней, прилегающей к железной основе (см. рис.4). Это дает возможность предположить, что первоначально атомы кобальта внедряются по местам дефектов кристаллической решетки цинка.

Микроструктура и фазовый состав покрытия Zn-Co

Co, вес. %	Фазовый состав покрытия	ОКР, нм	Параметры кристаллической решетки, нм	
			Экспериментальные данные	По сведениям литературы, нм
1,2	Zn-кристаллический	25 – 30	$a=b=0,2665$, $c=0,4947$	$a=b=0,2665$ $c=0,4947$
2,5	Твердый раствор кобальта в цинке	25 – 30	$a=b=0,2682$, $c=0,4920$	—
28	Твердый раствор кобальта в цинке	15 – 17	$a=b=0,2682$, $c=0,4920$	—

Испытания коррозионной стойкости цинковых покрытий и Zn-Co толщиной $8,5\pm 0,5$ мкм в камере тепла и влаги ($T=40\pm 2^{\circ}\text{C}$, относительная влажность $93\pm 3\%$, 30 сут) показали, что в условиях жестких климатических воздействий в течение 720 ч у цинкового покрытия зафиксированы очаги точечной коррозии до основы металла (красная ржавчина) на фоне белого налета продуктов коррозии, которые, согласно [7], представляют собой смесь ZnO , $6\text{Zn(OH)}_2\cdot\text{ZnCl}_2$, $4\text{Zn(OH)}_2\cdot\text{ZnCl}_2$ (белая ржавчина). У покрытий Zn-Co, содержащих менее 1 вес.% легирующего металла, за это время появился лишь легкий налет прочно

сцепляемых и трудноудаляемых продуктов коррозии (покрытие потускнело), у покрытий с 2,5 вес.% кобальта – наиболее четко выражен налет трудноудаляемых продуктов коррозии (белая ржавчина) при отсутствии очагов коррозии основного металла (красная ржавчина).

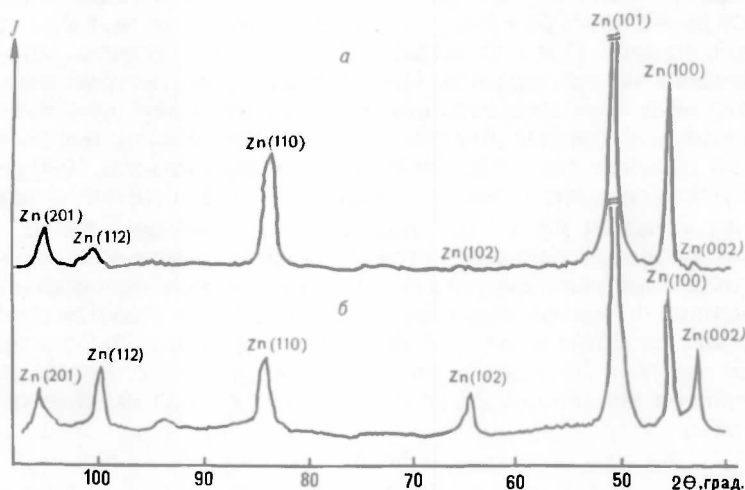


Рис.3 Фрагменты рентгенограмм в области углов $2\theta = 40\text{--}110$ град. гальваноосадков цинк-кобальт с разным содержанием легирующего металла:
а – 1,2 вес.%, б – 2,5 вес.%

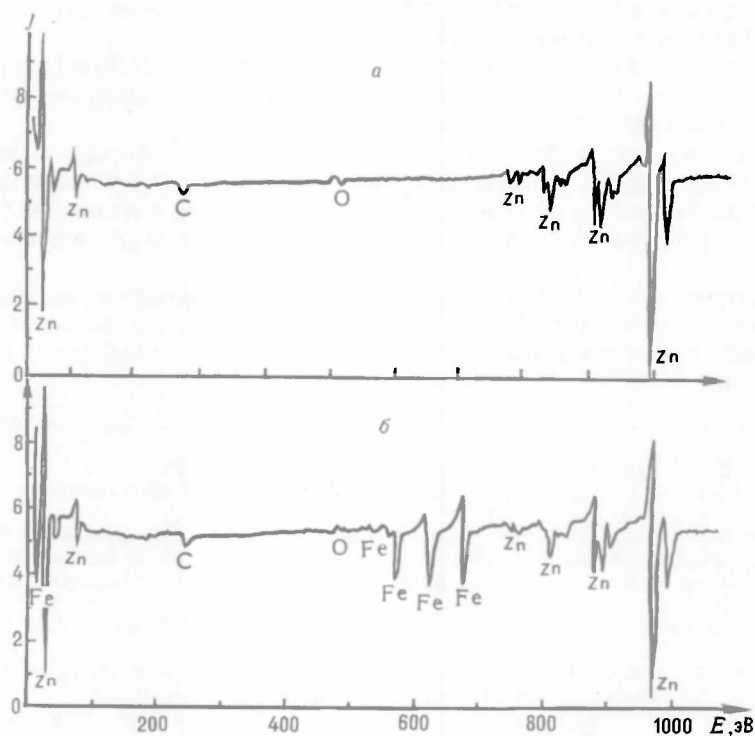


Рис. 4 Оже-спектры покрытия Zn-Co, включающего 0,18 вес.% кобальта:
1 – поверхностных слоев, 2 – слоев, прилегающих к основе (сталь)

Испытания образцов в условиях полного погружения в 3%-й раствор NaCl и последующего гравиметрического определения массы покрытия также продемонстрировали более высокие защитные свойства цинковых покрытий, легированных кобальтом, по сравнению с чисто цинковым покрытием. Средняя убыль массы за 30 сут Zn-покрытия составила 5–10%, Zn-Co с 2,5 вес.% кобальта – 2–3%, Zn-Co с 0,18 вес.% кобальта – 1–2%.

Изучены некоторые физико-механические (микротвердость, износостойкость) и электрические (переходное электрическое сопротивление) свойства цинковых и Zn-Co покрытий. Микротвердость покрытий Zn-Co незначительно превосходит микротвердость цинковых покрытий ($H_{20} = 850 \text{ Н/мм}^2$); с ростом концентрации кобальта в покрытии от 0,05 до 0,27 вес.% микротвердость увеличивается от 900 до 1050 Н/мм^2 . Покрытия Zn-Co имеют высокую прочность сцепления с основой. При многократном изгибе стальной ленты, покрытой Zn-Co, отслаивания не наблюдается. Цинковое покрытие, легированное кобальтом, при толщине 1 мкм беспористо и имеет красивый декоративный внешний вид – равномерное, светлое, блестящее. По износостойкости оно значительно превосходит цинковое покрытие. Удельный объемный износ за 1000 циклов истирания в условиях сухого трения для покрытия Zn-Co с 0,18 вес.% легирующего металла составляет $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3$, для цинкового покрытия – $6,5 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3$. Легированные кобальтом покрытия в отличие от чисто цинковых не надо обрабатывать в хроматных растворах, что снижает трудоемкость процесса и избавляет производство от очистки стоков от ионов Cr (VI). Что касается переходного электрического сопротивления, то у цинкового покрытия и Zn-Co с малым содержанием кобальта (<1,2 вес.%) оно составляет 4 мОм, с ростом концентрации легирующего металла до 2,5 вес.% переходное сопротивление увеличивается до 7 мОм.

* * *

1. Разработан слабокислый ($\text{pH}=5,0 \pm 0,5$) хлоридно-аммонийный раствор электрохимического осаждения покрытия Zn-Co на стальную или медную основу, позволяющий в присутствии блескообразующей композиции торговой марки «Дипо-цинк» или «ABC» получать функциональное покрытие Zn-Co с красивым декоративным внешним видом.

2. Показано, что регулируя соотношение концентрации Zn(II) и Co(II) в электролите, а также изменяя условия электролиза можно получать покрытия Zn-Co, включающие от 0,05 до 28 вес.% кобальта.

3. Методом рентгенофазового анализа установлено, что при содержании кобальта менее 1,2 вес.%, покрытие представляет собой кристаллический цинк, а кобальт, по-видимому, распределен в местах дефектов плотнейшей упаковки цинка; при содержании кобальта более 2,5 вес.% – твердый раствор кобальта в цинке.

4. Показано, что наиболее высокой коррозионной стойкостью, защитной способностью, микротвердостью и износостойкостью из исследованных образцов цинк-кобальт характеризуются покрытия, включающие $0,2 \pm 0,05$ вес.% легирующего металла.

1. Григорян Н.С., Кудрявцев В. Н., Ждан П.А. и др. // Защита металлов. 1989. Т. 25. №2. С. 288.
2. Роев В.Г., Гудин Н.В. // Электрохимия. 1995. Т. 31. №5. С. 532.
3. Скрибная О.Г., Донченко М.И., Редько Р.М. // Защита металлов. 1997. Т. 33. №1. С. 70.
4. Shen Muzhao, Hu Zhibin // Diandu yu jingshi (Plat. and Finish). 1994. Vol.16. №3. P. 4.
5. Fabri Miranda F.J., Barcia O.E. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol.144. №10. P. 3441.
6. Ваграмян Т.А., Харламов В.И., Кудрявцев В.Н. // Защита металлов. 1996. Т.32. №4. С.389.
7. Панасенко С.А., Грищук В.И., Олещенко Н.Н. // Там же. 1990. Т. 26. №2. С. 327.
8. Gomez E., Valles E., Gorostiza P. // J. Electrochem. Soc. 1995. Vol. 142. № 12. P. 4091.
9. Gomez E., Valles E. // J. Electroanal. Chem. 1997. Vol. 421. №1–2. P. 157.
10. Титова В.Н., Казаков В.А., Явич А.А., Петрова Н.В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. Т.6. №1. С. 37.
11. Харламов В.И., Кудрявцев В.Н., Ваграмян Т.А. // 2-ой Международный конгресс. "Защита-95", Москва, 20–24 нояб. 1995: Тез. докл. М., 1995. С. 86.
12. Данилов Ф.И., Сухомлин Д.А., Герасимов В.В., Попович В.А. // Электрохимия. 1992. Т. 28. №2. С. 217.
13. Коробов В.И., Трофименко В.В., Лошкарев Ю.В. // Гальванотехника и обработка поверхности 1992. Т.1. №3. С. 32.
14. Харламов В.И., Горкуненко Г.А., Темкин С.М., Ваграмян Т.А. // Электроосаждение металлов и сплавов: Сб. науч. тр. МХТИ. М., 1991. С. 52.

Поступила в редакцию 15.10.99.

