

УДК 669.24:546.814-31

Т. Н. ВОРОБЬЕВА^{1, 2}, А. О. КОНАКОВ¹, Е. В. КОСТЕНКО¹,
М. И. ШИЕНОК¹, А. С. ШУЛЯК¹, О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ²

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДОВ ОЛОВА И КРЕМНИЯ

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²НИИ физико-химических проблем

Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

Подобраны состав и условия эксплуатации пирофосфатных электролитов для электрохимического осаждения на сталь, алюминий, медь цинковых покрытий, содержащих в качестве структурообразующих добавок наночастицы золя диоксида олова ($0,5 \text{ г/дм}^3$) или порошка диоксида кремния ($1,0\text{--}5,0 \text{ г/дм}^3$). Определено, что содержание SnO_2 и SiO_2 в цинковых покрытиях не превышает 1 %. Добавки диоксидов олова и кремния в электролит цинкования независимо от природы металла подложки влияют на микроструктуру покрытий, которые в присутствии добавок становятся более мелкозернистыми; при этом изменяются характер расположения и ориентации первичных пластинчатых частиц цинка. Методом вольтамперометрии показано, что золь SnO_2 вызывает в начальном периоде электровосстановления цинка на стали ускорение этого процесса, что интенсифицирует зародышеобразование и снижает вклад коррозии железа в электролите цинкования. Показано, что при определенных режимах электроосаждения наличие добавок диоксидов олова и кремния в электролите цинкования обеспечивает повышение коррозионной устойчивости изделий из стали и алюминия с цинковыми покрытиями даже небольшой толщины $\sim 6 \text{ мкм}$, что особенно заметно при длительных коррозионных испытаниях в агрессивной среде.

Composition and operation conditions for zinc coatings electrochemical deposition on steel, aluminium and copper from diphosphate electrolytes containing nanoparticles of tin dioxide sol (0.5 g/dm^3) or silicon dioxide powder ($1.0\text{--}5.0 \text{ g/dm}^3$) as structure forming additives have been developed. It is determined that SnO_2 and SiO_2 content in zinc coatings does not exceed 1 %. It is shown that independently on the nature of a substrate metal SnO_2 and SiO_2 additives in the electrolyte affect strongly on the coatings microstructure. In the dioxides presence in the electrolyte coatings become more fine-grained, the primary laminated zinc grains change the character of their arrangement and orientation. The results of voltammetric studies reveal that at the initial period of electrochemical zinc reduction SnO_2 sol accelerates this process thus intensifying nuclei formation and diminishing the contribution of steel corrosion in zinc plating solution. It is shown that at definite electrolysis regime SnO_2 and SiO_2 additives in the electrolyte provide an increase in corrosion stability of steel and aluminium samples with coatings of not high thickness about $6 \text{ }\mu\text{m}$. That is especially noticeable under prolonged treatment in the aggressive medium.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение; покрытия; цинк; золь SnO_2 ; нанопорошок SiO_2 ; алюминий; сталь; микроструктура; коррозия.

Keywords: electrochemical deposition; coatings; zink; SnO_2 sol; SiO_2 nanopowder; aluminium; steel; microstructure; corrosion.

Среди электрохимически осаждаемых металлов цинковые покрытия занимают особое место благодаря их довольно высокой коррозионной стойкости. Кроме того, в случае их плотной структуры и малой пористости они хорошо предохраняют изделия из более электроположительных металлов от коррозии по электрохимическому механизму, выполняя функцию анодной защиты. Их достоинством является также невысокая стоимость в сравнении с медными и особенно никелевыми покрытиями. Наиболее часто цинковые покрытия наносят на сталь для придания изделиям коррозионной устойчивости [1]. Актуальна разработка электролитов для осаждения цинковых покрытий на алюминий и его сплавы, которые успешно заменяют сталь в производстве фурнитуры, приборо- и машиностроении. Цинковые покрытия на алюминии нужны в качестве подслоя, необходимого для финишной обработки изделий. Интерес представляет также нанесение цинковых покрытий на медь в целях получения в результате термообработки слоя латуни. Нанесение дешевых покрытий из латуни на стальную проволоку особенно востребовано в производстве металлокорда [2; 3].

Данная работа посвящена изучению процесса электрохимического осаждения цинковых покрытий из электролитов, содержащих нанодисперсные частицы оксидов. Она — продолжение ранее выполненных сотрудниками НИИ ФХП БГУ и химического факультета БГУ исследований химического и электрохимического осаждения на сталь, алюминий, цинк и их сплавы медных и никелевых покрытий из растворов, содержащих нанодисперсные порошки SnO_2 [4–8] и SiO_2 [8–10] или золи SnO_2 [7; 11–15] и SiO_2 [16; 17].

Целесообразность введения наночастиц диоксидов олова и кремния в электролиты для электрохимического осаждения металлических покрытий обусловлена их высокой способностью адсорбироваться на поверхности твердых тел и адсорбировать вещества из окружающей среды, что может влиять на скорость коррозии металла подложки в используемом электролите, на образование и рост зародышей осаждаемого металла, а следовательно, на микроструктуру и свойства покрытий.

В ранее опубликованных работах отмечалась способность добавок наночастиц диоксида олова в пирофосфатный электролит меднения и наночастиц диоксида кремния в растворы химического и электрохимического никелирования обеспечивать осаждение особо мелкозернистых плотноупакованных покрытий. В данной работе представлены результаты исследования характера влияния нанодисперсных частиц диоксидов олова и кремния на закономерности электрохимического осаждения, особенности микроструктуры и

защитных свойств цинковых покрытий на изделиях из разных металлов. Отметим, что осаждение покрытий на таких активных металлах, как алюминий и железо, представляет особый интерес, поскольку эти металлы подвергаются коррозии в среде электролита. Алюминий может контактно вытеснять цинк из раствора, что отрицательно влияет на качество покрытий и устойчивость электролитов. По этим причинам было особенно важно изучить влияние нанодисперсных частиц оксидов на соотношение скоростей растворения металла подложки реакций и катодного восстановления цинка и показать перспективность использования этих частиц в качестве добавок в электролиты, вводимых в ничтожно малых концентрациях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цинковые покрытия получали электрохимическим осаждением из пирофосфатных электролитов № 1 и № 2, включающих (г/дм³): ZnSO₄ · 7H₂O — 92–94, K₄P₂O₇ — 311–317 и эмпирически подобранные добавки либо NH₄Cl — 80 (№ 1 при осаждении на алюминиевую фольгу и медь), либо (NH₄)₂HPO₄ — 50, сульфаминовая кислота (NH₂SO₂OH) — 0,5 г/л (№ 2 в случае листового алюминия и стали) [18]. Значение pH электролитов поддерживали в пределах 8,2–8,6; именно при таком pH наночастицы обладают наибольшей агрегативной устойчивостью в пирофосфатных растворах. Осаждение покрытий проводили при 45 °С, плотности постоянного тока 0,5–1,5 А/дм², при перемешивании магнитной мешалкой, используя цинковые аноды.

Выбор пирофосфатного электролита цинкования, имеющего слабощелочную среду, был обусловлен необходимостью получения покрытий хорошего качества на таких проблемных подложках, как рядовая углеродистая сталь и алюминий, легко корродирующих в кислых и щелочных электролитах, а также требованием устойчивости зольей и нанопорошков диоксидов олова и кремния. Выбор был сделан на основе результатов экспериментальной апробации многочисленных электролитов цинкования, предлагаемых в литературных источниках [18; 19].

Для модифицирования структуры и свойств покрытий в электролиты вводили либо золь SnO₂ в количестве 0,5 г/л (в пересчете на диоксид олова), либо наночастицы SiO₂ в виде порошка в количестве 0,5; 1,0; 5,0 г/л. Концентрацию диоксидов олова и кремния подбирали, руководствуясь опытом их введения в электролиты меднения и никелирования [4–17], а также необходимостью получения покрытий хорошего качества. При более высокой концентрации добавок осаждались рыхлые цинковые покрытия с плохой адгезией. Аналогичный эффект наблюдали при повышении более оптимальной плотности тока, указанной выше.

Золь SnO₂ синтезировали методом гидролиза SnCl₄ · 5H₂O в растворе аммиака по методике, описанной в [7]. Частицы золя имели размер 2–6 нм, были рентгеноаморфными и устойчивыми по отношению к процессам агрегации и

растворения в пирофосфатных электролитах как меднения [7; 8; 11–14], так и цинкования. Об этом судили по результатам исследования наночастиц в объеме электролитов методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе LEO 906E. Порошок SiO_2 марки Degussa был рентгеноаморфным, состоял из наночастиц размером 50–100 нм, также не менявших свои размеры в электролите цинкования.

Цинковые покрытия наносили на алюминиевую фольгу или листовой алюминий (99 % Al), медную фольгу (99 % Cu), сталь марки 08кп. Именно эти подложки были выбраны исходя из соображений практической значимости, научной новизны изучения коррозии металлов в процессах электроосаждения покрытий и методов ее подавления.

После обезжиривания образцы алюминиевой фольги и листового алюминия активировали в растворе, содержащем (г/дм^3): NaOH – 12, NaNO_3 – 7, Na_2CO_3 – 14 при 60 °С согласно рекомендациям [4]. Образцы листовой стали химически активировали в растворе, содержащем (г/дм^3): HCl – 84, уротропин ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) – 20 при 60 °С [13].

Осаждение цинка на алюминиевую фольгу и медь проводили из электролита № 1. Для цинкования листового алюминия и стали использовали электролит № 2. Выбор буферизирующих добавок, по которым различались электролиты, определялся природой выбранной подложки, поскольку добавки позволяют изменить перенапряжение выделения металла и побочного продукта – водорода. Добавки подбирали эмпирическим путем с учетом литературных данных.

Толщину покрытий определяли гравиметрически на весах ВРЛ-1000 с точностью $5 \cdot 10^{-5}$ г. Выход по току рассчитывали как отношение массы цинка, осажденного на образец заданной площади, и массы, рассчитанной по закону Фарадея исходя из количества прошедшего электричества. Морфологию поверхности покрытий изучали методом сканирующей электронной микроскопии СЭМ на приборе LEO 1420. Элементный анализ покрытий проводили методом энергодисперсионного анализа (EDX) на этом же приборе, используя приставку Rontec. Для определения фазового состава полученных покрытий и частиц SiO_2 использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0. Запись рентгенограмм проводили со скоростью 1 град/мин с использованием CoK_α -излучения ($\lambda = 1,78896$) и CuK_α -излучения ($\lambda = 1,54056$). Для идентификации использовали данные картотек JSPDS и МИНКРИСТ.

Коррозионную стойкость изделий с цинковыми покрытиями толщиной 6–7 мкм оценивали в соответствии с ГОСТ 9.308-85 по уносу массы, визуальным осмотром после испытаний, а также методами импедансной спектроскопии и оценки изменения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) [21; 22]. В качестве коррозионной среды был выбран 3 % раствор NaCl. Чтобы избежать влияния краевого эффекта на результаты коррозионных испытаний методами импедансной спектроскопии и ПРЦ, конструкцию для коррозионных испытаний изготавливали следующим образом. Полый цилиндр диаметром 2 см крепили к поверхности образцов эпоксидным клеем, после

высыхания заполняли раствором NaCl. Таким образом, коррозии подвергалась только поверхность образцов, ограниченная цилиндром.

Вольтамперограммы снимали на приборах Autolab 302N и ПИ 50-1.1 с автоматизирующим регистрационным устройством в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Использовали трехэлектродную ячейку со вспомогательным платиновым электродом и хлорсеребряным электродом (ХСЭ) сравнения (+0,201 В относительно НВЭ). Запись кривых начинали от потенциала погружения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость осаждения, выход по току. Значения скоростей осаждения цинка из пиррофосфатного электролита с добавкой нанопорошка SiO_2 и без добавки приведены в табл. 1, а значения скорости осаждения из пиррофосфатного электролита с добавкой золя SnO_2 и без добавки даны в табл. 2.

Таблица 1

Скорость осаждения цинковых покрытий (V , мкм/ч) из электролита № 1 без добавок и с добавкой SiO_2 (в пределах 0,5–5,0 г/дм³) в зависимости от плотности тока (j , А/дм²)

Подложка	Алюминий			Медь	
	j	V (без добавок)	V (с добавкой SiO_2)	j	V (с добавкой SiO_2)
j	0,5	1,0	1,5	1,5	2,0
V (без добавок)	7 ± 1	16 ± 2	18 ± 2	18 ± 2	29 ± 2
V (с добавкой SiO_2)	8 ± 1	17 ± 2	20 ± 2	20 ± 2	28 ± 2

Таблица 2

Скорость осаждения цинковых покрытий (V , мкм/ч) из электролита № 2 без добавок и с добавкой SnO_2 (0,5 г/дм³) в зависимости от плотности тока (j , А/дм²)

Подложка	Алюминий			Сталь	
	j	V (без добавок)	V (с добавкой SnO_2)	j	V (с добавкой SnO_2)
j	0,5	1,0	1,5	0,5	1,0
V (без добавок)	7 ± 1	13 ± 2	20 ± 2	7 ± 1	13 ± 2
V (с добавкой SnO_2)	7 ± 1	13 ± 2	19 ± 2	7 ± 1	14 ± 2

Как видно из табл. 1 и 2, скорость осаждения цинка мало зависит от природы подложки и буферизирующей добавки в электролите. Она возрастает от 7–8 мкм/ч до 18–20 мкм/ч при увеличении плотности тока от 0,5 до 1,5 А/дм². Введение нанопорошка SiO_2 и золя SnO_2 в электролит не влияет на скорость осаждения.

Значения выхода по току цинка при осаждении из пиррофосфатного электролита составляют 80–86 % в зависимости от используемого электролита (№ 1 или № 2) и плотности тока. Введение в электролиты диоксидов олова и кремния в количестве 0,5–1,0 г/дм³ практически не влияет на выход по току.

Состав и микроструктура покрытий. По данным EDX-анализа содержание SnO_2 и SiO_2 в покрытиях не превышает 1 %.

На рис. 1 приведены СЭМ-фотографии поверхности цинковых покрытий, осажденных на сталь из пирофосфатного электролита № 2 в отсутствие добавки золя SnO_2 в электролите и в ее присутствии. Цинковые покрытия, осажденные без добавки золя SnO_2 , сформированы плотно упакованными кристаллами в форме усеченных пирамид с четко выраженными ступенями роста, создающими впечатление пластинчатого строения. Размер основной массы кристаллов 1–2 мкм, хотя отдельные зерна цинка достигают в основании пирамид ~10 мкм. В отличие от более мелких кристаллов эти крупные пирамиды повернуты своими основаниями перпендикулярно плоскости покрытия.

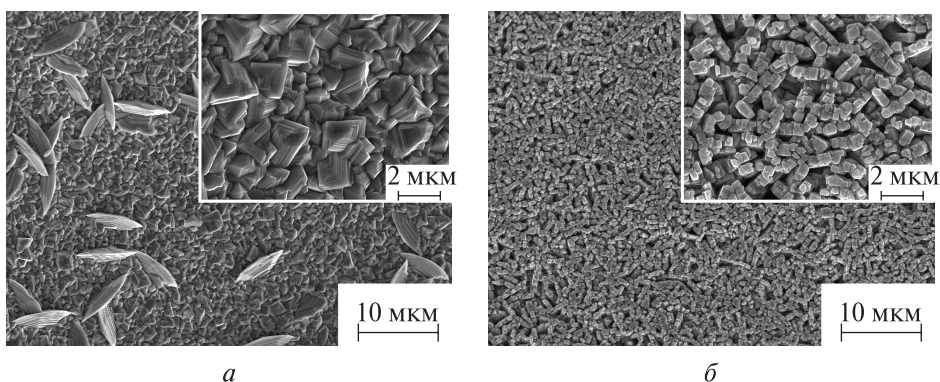


Рис. 1. СЭМ-фотографии поверхности цинковых покрытий толщиной 6–7 мкм, осажденных на сталь при плотности тока $1,0 \text{ А/дм}^2$ из электролита № 2:
а – без добавки; б – с добавкой SnO_2

Покрытия, осажденные с добавкой золя SnO_2 , имеют форму квадратных или прямоугольных пластинок и призм размером не более 0,5–0,8 мкм, наклепленных друг на друга штабелями. Ступени роста на кристаллах, в отличие от предыдущего случая в отсутствие SnO_2 в электролите, отсутствуют. СЭМ-данные показывают, что введение добавки золя в электролит приводит к уменьшению размеров кристаллов и изменению их формы, а следовательно, и условий роста кристаллов. Аналогичное влияние золя SnO_2 описано в работах по электроосаждению медных покрытий из пирофосфатного электролита [7; 8; 11–14].

На рис. 2, 3 представлены СЭМ-фотографии поверхности цинковых покрытий на алюминии, полученных из электролита № 2 при плотности тока 1,0 и $1,5 \text{ А/дм}^2$ в отсутствие добавок диоксидов олова и кремния и в присутствии золя SnO_2 . В отсутствие добавок покрытия сформированы плоскими квадратной формы кристаллами со средним размером 2 мкм, а также крупными пластинчатыми пирамидами размером 15–17 мкм, основания которых, как и в

случае цинковых покрытий на стали (см. рис. 1), повернуты перпендикулярно плоскости покрытия. Увеличение плотности тока в пределах 1,0–1,5 мкА практически не влияет на морфологию покрытий. Поверхность цинковых покрытий, полученных без добавок диоксидов олова и кремния при разных плотностях тока и на различных подложках, имеет схожую морфологию.

Покрытия, полученные с добавкой золя SnO_2 (рис. 2, б и 3, б), состоят из плоских кристаллов неправильной формы размером 1–2 мкм с наклепанными на них более мелкими (~0,5 мкм) частицами – островками роста. Существенное отличие этих покрытий от осажденных из электролита без добавки диоксида олова состоит не только в форме кристаллов, но и в отсутствии фракции крупных пластинчатых образований. Эти покрытия более мелкозернисты, меньше и разброс зерен цинка по размерам.

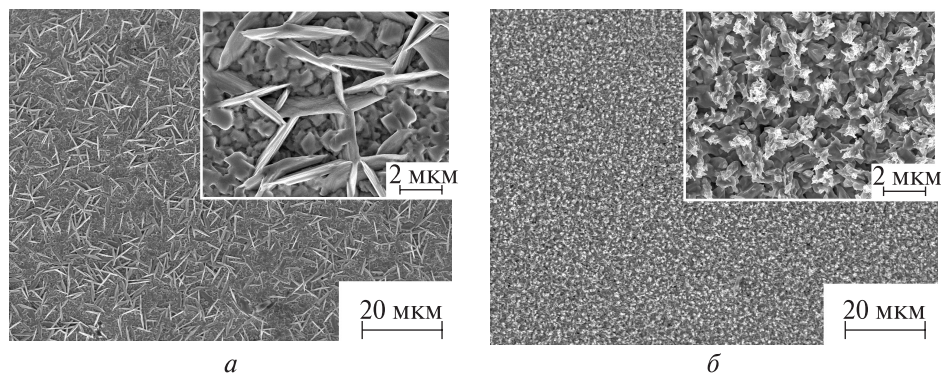


Рис. 2. СЭМ-фотографии поверхности цинковых покрытий толщиной 6–7 мкм, осажденных на алюминий из электролита № 2 при плотности тока 1,0 А/дм²:
а – без добавки; б – с добавкой SnO_2

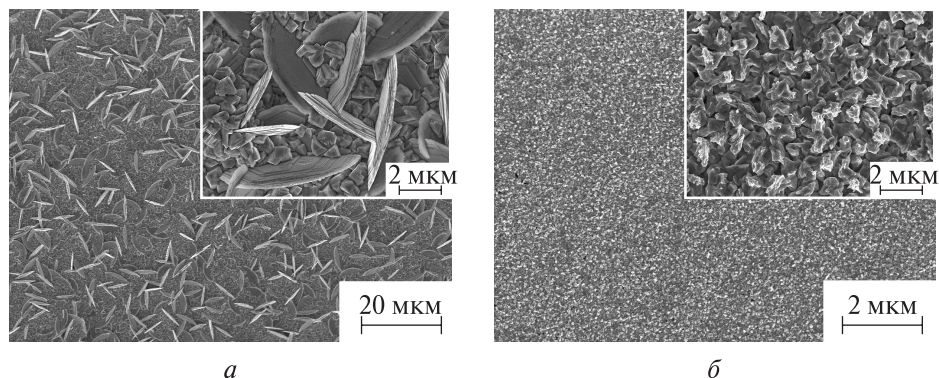


Рис. 3. СЭМ-фотографии поверхности цинковых покрытий толщиной 6–7 мкм, осажденных на алюминий из электролита № 2 при плотности тока 1,5 А/дм²:
а – без добавки; б – с добавкой SnO_2

На рис. 4 представлены СЭМ-фотографии поверхности цинковых покрытий, полученных на алюминиевой фольге из электролита № 1 без добавки и с добавкой нанопорошка SiO_2 при плотности тока $1,5 \text{ А/дм}^2$. Покрытия, полученные в отсутствие нанопорошка, состоят из сферических агломератов размером $2,5\text{--}8,0 \text{ мкм}$. Каждый из агломератов сформирован плотноупакованными пластинками размером $0,2\text{--}0,5 \text{ мкм}$. Таким образом, микроструктура цинковых покрытий, полученных в одинаковых условиях из пирофосфатных электролитов сходного состава, но различающихся буферизирующей добавкой, имеет небольшие различия (см. рис. 3 и 4).

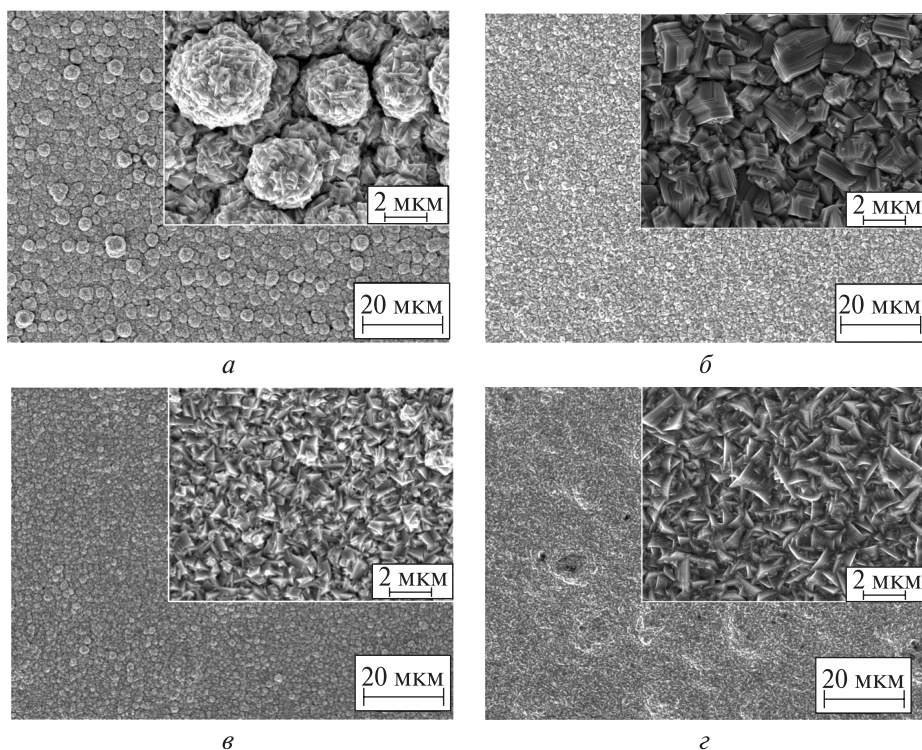


Рис. 4. СЭМ-фотографии поверхности цинковых покрытий толщиной $6\text{--}7 \text{ мкм}$ (плотность тока $1,5 \text{ А/дм}^2$), осажденных на алюминиевую фольгу из электролита № 1: а – без добавки; б, в, г – с добавлением $0,5$; 1 ; $5 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$ соответственно

В присутствии в электролите № 1 нанопорошка SiO_2 в количестве $0,5 \text{ г/дм}^3$ покрытия сформированы зернами, имеющими размеры $1\text{--}3 \text{ мкм}$ и состоящими из слипшихся плоскими гранями пластинок. При добавлении в электролит № 1 нанопорошка SiO_2 в количестве 1 г/дм^3 покрытия состоят из пластинчатых зерен с размерами, не превышающими $1,5 \text{ мкм}$. При добавлении нанопорошка SiO_2 в количестве 5 г/дм^3 возрастает доля более крупных пла-

стин, но их размеры по-прежнему не превышают 1,5 мкм. Результаты СЭМ-исследования свидетельствуют, что введение в электролит наночастиц диоксида кремния вызывает уменьшение размеров пластинчатых образований и изменяет характер срастания в агломераты, но первичные зерна во всех случаях имеют форму пластинок.

Отметим, что цинковые покрытия, получаемые на медной фольге в отсутствие и в присутствии добавок диоксидов металлов, почти не отличаются по своей морфологии от покрытий на алюминии. Незначительное отличие заключается лишь в меньшей доле крупных частиц, что, по-видимому, обусловлено более гладкой поверхностью исходной медной фольги.

Данные СЭМ-исследования свидетельствуют, что введение в электролиты цинкования наночастиц диоксидов олова и кремния независимо от природы подложки (сталь, алюминий, медь) существенно влияет на микроструктуру покрытий: они становятся значительно более мелкозернистыми, изменяется характер взаимного расположения и ориентации первичных пластинчатых частиц цинка.

Данные РФА-исследования (рис. 5) показывают, что во всех покрытиях присутствует кристаллический цинк. Дисперсные фазы SiO_2 и SnO_2 не выявлены, так как наночастицы SiO_2 и SnO_2 рентгеноаморфны [7; 9; 10]. Рентгенограммы цинковых покрытий, полученных из электролитов № 1 и № 2, при одинаковых условиях съемки (см. рис. 5, а, б, в, Со K_α -излучение), различаются лишь распределением интенсивностей пиков при $42,34^\circ$, $45,87^\circ$, $50,55^\circ$ и $64,25^\circ$.

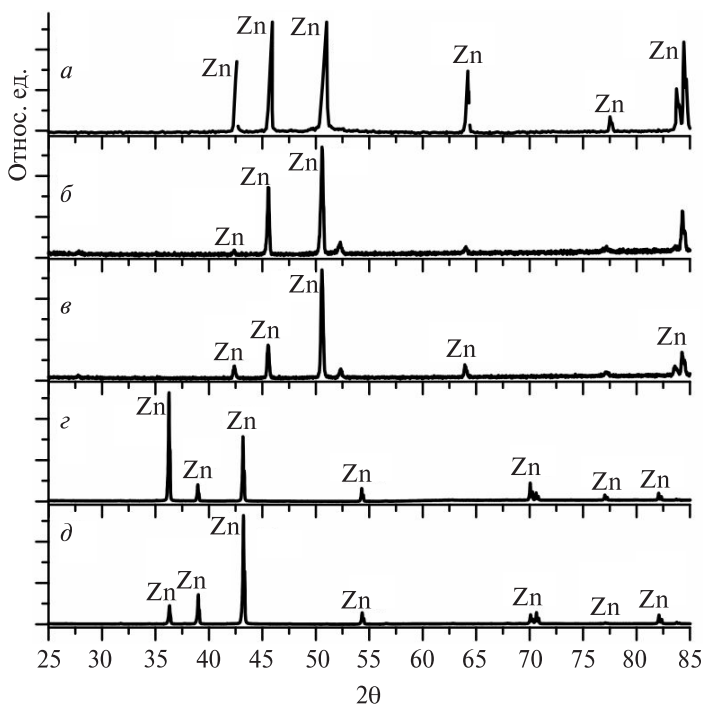


Рис. 5. Дифрактограммы цинковых покрытий, осажденных из электролита № 1 на алюминиевую фольгу (а), из электролита № 2 на сталь (б, в) и листовой алюминий (з, д): добавки диоксидов олова и кремния отсутствуют (а, в, д); в электролит введена добавка SiO_2 (а), добавка SnO_2 (б, з); съемка на CoK_α -излучении (а–в), на CuK_α -излучении (з, д)

Добавка нанопорошка SiO_2 в электролит не вызывает изменения положения и интенсивности пиков на рентгенограммах покрытий, что указывает на неизменность направления роста кристаллов (см. рис. 5, а). Это согласуется с результатами СЭМ-исследований, свидетельствующими о не зависящей от наличия диоксида кремния в электролите пластинчатой форме первичных кристаллов.

Наоборот, добавка золя SnO_2 в электролит вызывает изменение интенсивности пиков на рентгенограммах цинковых покрытий. Так, в присутствии SnO_2 возрастает интенсивность пика при $45,85^\circ$ (подложка из стали, съемка на CoK_α -излучении) или же пика при $36,27^\circ$ (подложка из алюминия, съемка на CuK_α -излучении). Следовательно, наличие золя диоксида олова в электролите приводит к изменению преимущественных направлений роста кристаллов. Данные СЭМ-исследования об изменении формы первичных кристаллов (наличие или отсутствие пластинчатых пирамид, наиболее крупные из которых ориентированы по отношению к плоскости покрытия) также согласуются с этим фактом.

Вольтамперометрические исследования. На рис. 6 представлены катодные ветви вольтамперограмм, отражающие поведение стального и цинкового электродов в электролите цинкования с добавкой и без добавки золя SnO_2 , а также для сравнения и в фоновом электролите.

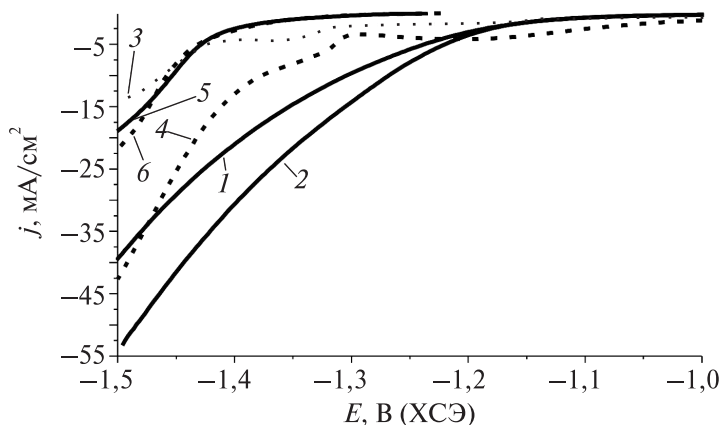


Рис. 6. Катодные ветви вольтамперограмм, отражающие поведение стального (кривые 1–4) и цинкового (кривые 5, 6) электродов в электролите цинкования № 2 полного состава без золя (кривые 3, 5) и с золем SnO_2 (кривые 4, 6), а также в фоновом электролите в отсутствие сульфата цинка без золя (1) и с золем (2)

Добавка золя SnO_2 в фоновый электролит цинкования приводит к усилению катодного выделения водорода (рис. 6, кривые 1, 2). Электровосстановление цинка происходит в диффузионном режиме с плотностью тока $5,5 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 6, кривая 3). При добавлении золя SnO_2 в пирофосфатный электролит

цинкования полного состава катодный ток восстановления цинка возрастает вдвое (рис. 6, кривая 4). Кроме того, выход на предельный диффузионный ток восстановления цинка в случае добавки золя в электролит происходит на 170–180 мВ раньше, чем без добавки золя. Потенциал погружения цинкового электрода сдвинут в область отрицательных значений, осаждение цинка начинается в области более отрицательных потенциалов, где уже заметно выделение водорода. Поэтому плато предельного тока отсутствует, ток достигает тех же значений, что и на стальном электроде после его покрытия тонким слоем цинка, разница в плотности тока с электролитом с золем и без золя отсутствует, что согласуется с данными по скорости осаждения цинковых покрытий, не зависящей от наличия диоксида олова в электролите.

Следует учесть, что это положительное влияние золя на процесс электровосстановления цинка сказывается на начальной стадии получения покрытия, когда поверхность стали покрывается слоем цинка. Наблюдаемое ускорение электровосстановления цинка в присутствии золя благоприятным образом влияет на скорость зародышеобразования, что мы наблюдали по данным СЭМ, свидетельствующим об изменении микроструктуры покрытия, которое становится более мелкозернистым. Кроме того, ускоряется зарастание цинком поверхности стали что может резко замедлять коррозию железа в электролите цинкования и положительно сказываться на микроструктуре и защитных свойствах покрытий. Отметим, что подобное замедление коррозии металла подложки (алюминия, стали) наблюдали в работах по электроосаждению медных покрытий из пиррофосфатных электролитов в присутствии золя SnO₂ [7; 11; 13].

Коррозионные испытания. В табл. 3 представлены данные по уносу массы цинковых покрытий, полученных на алюминиевой фольге из электролита № 1 с добавкой нанопорошка SiO₂ и без нее.

Таблица 3

Унос массы образцов алюминия с цинковыми покрытиями, полученными из электролита № 1 при разной плотности тока и концентрации SiO₂, в результате обработки в 3 % растворе NaCl в течение 72 ч

Содержание SiO ₂ в электролите, г/дм ³	0		0,5		1,0		5,0	
<i>j</i> , А/дм ²	0,5	1,5	0,5	1,5	0,5	1,5	0,5	1,5
Унос массы, г/м ²	1,89	3,11	2,44	3,66	1,61	2,72	0,77	8,70

Полученные результаты показывают, что образцы алюминия с покрытиями, осажденными при малой плотности тока ~0,5 А/дм², подвержены коррозии в наименьшей степени независимо от содержания диоксида кремния в электролите. Возможно, при малой плотности тока покрытия имеют пониженную пористость из-за менее интенсивного выделения водорода, о котором свидетельствуют данные выхода цинка по току.

Плотность тока, при которой осаждаются покрытия, и концентрация добавки диоксида кремния в электролите определяют характер ее влияния на поведение образцов в коррозионной среде. При малой концентрации диоксида кремния $\sim 0,5 \text{ г/дм}^3$ влияние добавки почти незаметно, поэтому нецелесообразно вводить диоксид кремния в электролит в столь малом количестве. При концентрации $1,0 \text{ г/дм}^3$ она оказывает заметное положительное действие, поскольку способствует уменьшению уноса массы образцов в процессе коррозионных испытаний. При высокой концентрации $\sim 5,0 \text{ г/дм}^3$ добавка оказывает сильное положительное влияние в случае осаждения покрытий при малой плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$, поскольку унос массы образцов в результате испытаний уменьшается более чем вдвое. Высокая плотность тока при такой большой концентрации диоксида кремния в электролите цинкования не применима.

Для получения дополнительной информации о коррозионном поведении образцов алюминия с цинковыми покрытиями, осажденными из пиррофосфатного электролита № 2 с добавкой золя SnO_2 и в ее отсутствие, были проведены длительные иммерсионные испытания в 3 % растворе NaCl с периодической записью спектров импеданса (рис. 7).

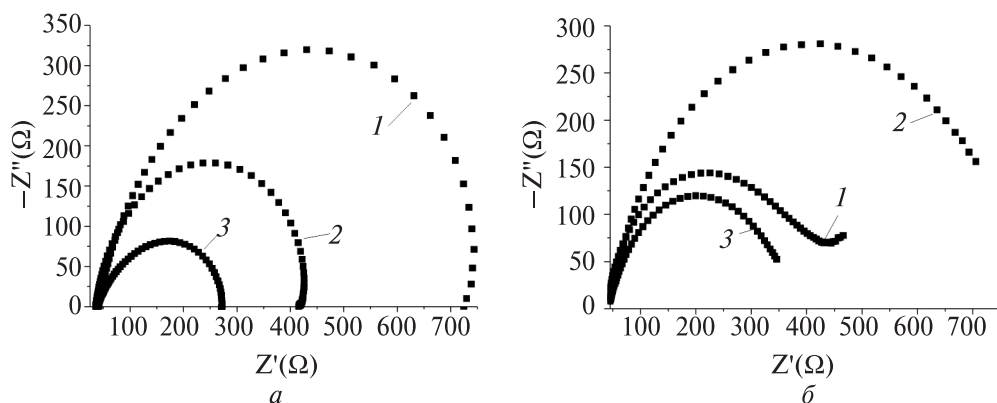


Рис. 7. Диаграммы Найквиста для цинковых покрытий на алюминии, полученных из электролита № 2 без добавки золя (а) и с добавкой золя SnO_2 (б) в зависимости от времени испытаний в 3 % растворе NaCl :

1 – начало коррозионных испытаний (0 ч); 2 – спустя 21 ч; 3 – спустя 45 ч

Для описания зависимости рассчитанного из эквивалентной схемы сопротивления переноса заряда от времени выдерживания образцов в коррозионной среде в диаграммах Найквиста использовали стандартную схему Рэндлса [20; 21]. Сопротивление переноса заряда в начальный момент испытания образцов с покрытиями, полученными без добавки золя SnO_2 , имеет большее значение, чем в случае покрытий, осажденных в присутствии добавки. Таким образом, в начальный момент времени изделия из алюминия с покрытиями, полученными без добавки золя в электролит, корродируют медленнее, чем в

случае покрытий, полученных с добавкой золя. После 21 ч коррозионных испытаний сопротивление в случае покрытий, полученных с добавкой золя SnO_2 в электролит, резко возрастает, что, возможно, связано с образованием слабо-растворимых продуктах коррозии в тупиковых порах на поверхности покрытий. При этом в случае покрытий, полученных без добавки золя в электролит, сопротивление существенно меньше. Аналогичную зависимость наблюдали авторы при изучении коррозии непористых и пористых сталей [21]. После 45 ч коррозионных испытаний сопротивление переноса заряда в случае покрытий, полученных с добавкой золя SnO_2 , также намного больше, чем для покрытий, полученных без добавки золя. Соответственно, образцы с покрытиями, осажденными из электролита с добавкой золя, при длительных испытаниях оказываются намного более коррозионностойкими.

На рис. 8 сопоставлены временные зависимости потенциала разомкнутой цепи для стальной подложки и этой подложки с цинковым покрытием, полученным из электролита без добавки и с добавкой золя диоксида олова. Скорость смещения потенциала в область больших значений характеризует коррозию покрытия и самой стали.

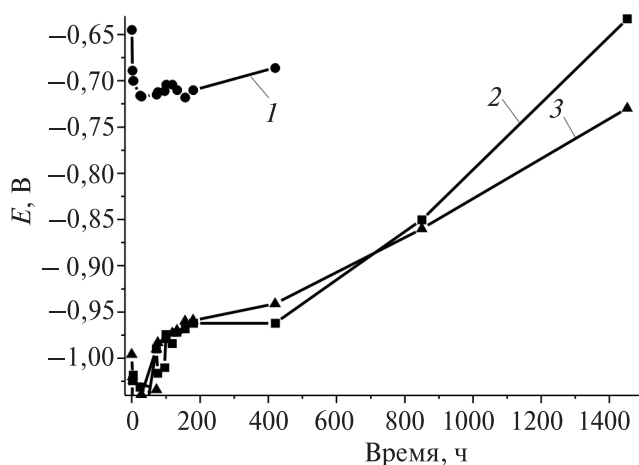


Рис. 8. Зависимость ПРЦ от длительности испытаний в 3 % растворе NaCl образцов: сталь (1), сталь с цинковым покрытием, полученным без добавки SnO_2 в электролит (2) и с добавкой SnO_2 в электролит (3)

Из рис. 8 следует, что на начальном этапе испытаний коррозия цинковых покрытий, полученных из электролита с добавкой золя, протекает более интенсивно, чем коррозия покрытий, полученных из электролита без добавки, о чем свидетельствуют немного более отрицательные значения ПРЦ. С увеличением длительности испытаний темпы коррозии образцов с покрытиями, полученными из электролита с добавкой золя и без нее, выравниваются. При длительных испытаниях образцы с цинковым покрытием, полученным

из электролита без добавки золя, корродируют быстрее, чем образцы с покрытиями, полученными из электролита с этой добавкой.

Результаты коррозионных испытаний образцов алюминия и стали с цинковыми покрытиями, осажденными в присутствии и в отсутствие добавок наночастиц диоксидов олова и кремния, проведенных разными методами, показывают, что введение указанных добавок в пирофосфатный электролит цинкования повышает устойчивость получаемых образцов к коррозии при длительных коррозионных испытаниях, что, несомненно, связано с особенностями микроструктуры цинковых покрытий.

ВЫВОДЫ

1. Подобраны состав и условия эксплуатации пирофосфатных электролитов для электрохимического осаждения на сталь, алюминий, медь цинковых покрытий, содержащих в качестве структурообразующих добавок золь диоксида олова и нанопорошок диоксида кремния.

2. Показано, что введение добавок диоксида олова ($0,5 \text{ г/дм}^3$) и диоксида кремния ($1,0\text{--}5,0 \text{ г/дм}^3$) в электролит цинкования не влияет на скорость осаждения и выход металла по току при осаждении в подобранном диапазоне плотности постоянного тока $0,5\text{--}1,5 \text{ А/дм}^2$. Определено, что содержание SnO_2 и SiO_2 в цинковых покрытиях не превышает 1 %.

3. Установлено, что введение добавок диоксидов олова и кремния в электролит цинкования независимо от природы металла подложки влияет на микроструктуру покрытий: они становятся значительно более мелкозернистыми, изменяется характер взаимного расположения и ориентации первичных пластинчатых частиц цинка. В присутствии золя диоксида олова в электролите изменяются преимущественные направления роста кристаллов, а введение нанопорошка SiO_2 в электролит таких изменений не вызывает.

4. Методом вольтамперометрии показано, что золь диоксида олова вызывает в начальном периоде электровосстановления цинка на стали ускорение этого процесса, что интенсифицирует зародышеобразование, снижает вклад коррозии железа в электролите цинкования и объясняет наблюдаемое изменение микроструктуры покрытий и их защитных свойств.

5. Найдено, что при определенных режимах электроосаждения наличие добавок диоксидов олова и кремния в электролит цинкования обеспечивает повышение коррозионной устойчивости изделий из стали и алюминия с цинковыми покрытиями даже небольшой толщины $\sim 6 \text{ мкм}$, что особенно заметно при длительных коррозионных испытаниях в агрессивной среде.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Виноградов С. С.* Экологически безопасное гальваническое производство. М. : Глобус, 2002.

2. *Ke Ping, Song Wen Bao, Wan Ji Kui* [et al.]. Immersion Plating of Bronze // Metal Finish. 1997. Vol. 95. November. P. 54–57.

3. *Ившин Я. В., Гудвин Н. В.* Кинетика совместного контактного обмена меди и олова на стали // Защита металлов. 1998. Т. 34, № 3. С. 310–313.

4. *Насонова Д. И., Воробьева Т. Н.* Осаждение на алюминий покрытий из пиррофосфатного электролита меднения, содержащего наночастицы оксида олова(IV) // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20, № 2. С. 22–31.

5. *Nasonova D. I., Vorobyova T. N., Vrublevskaya O. N.* [et al.]. Copper electroplating and corrosion of aluminum in pyrophosphate electrolyte containing SnO₂ nanoparticles // Book of abstracts of 6-th Intern. conf. on chemistry and chemical education «Sviridov Readings 2012». Minsk, BSU. P. 63.

6. *Насонова Д. И., Капариха А. В., Воробьева Т. Н.* Влияние наночастиц оксида олова(IV) на скорость электрохимического осаждения, микроструктуру и свойства медных покрытий на алюминии // Материалы Республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», Минск, 6–7 дек. 2011 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск : БГТУ, 2011. С. 80–83.

7. *Насонова Д. И., Воробьева Т. Н., Позняк С. К.* Электрохимическое осаждение покрытий Cu–SnO₂ на алюминий // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2013. Вып. 9. С. 121–131.

8. *Воробьева Т. Н., Шуляк А. С., Кобец А. В* [и др.]. Влияние наночастиц оксидов кремния и олова на закономерности осаждения и свойства медных покрытий на изделиях из активных металлов // Материалы 5-го Республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», Минск, 22–23 дек. 2015 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск : БГТУ, 2015. С. 50–54.

9. *Гончарова А. С., Врублевская О. Н., Воробьева Т. Н.* Особенности безэлектролизного получения композиционных покрытий на основе никеля и SiO₂ / Изв. НАН Беларуси. Сер. Химия. 2012. № 4. С. 17–21.

10. *Воробьева Т. Н., Врублевская О. Н., Гончарова А. С.* [и др.]. Влияние нанодисперсных диоксидов олова и кремния на свойства композиционных медных и никелевых покрытий на алюминии // Материалы 3-го Республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», Минск, 5–6 дек. 2013 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск : БГТУ, 2013. С. 9–13.

11. *Воробьева Т. Н., Врублевская О. Н., Насонова Д. И.* [и др.]. Влияние золя SnO₂ на закономерности осаждения и свойства медных покрытий на цинке, алюминии и их сплаве // Материалы 4-го Республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», Минск, 4–5 дек. 2014 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. Минск : БГТУ, 2014. С. 12–17.

12. *Vorobyova T. N., Vrublevskaya O. N., Nasonova D. I., Konakov A. O.* [et al.]. Effect of SnO₂ sol on peculiarities of electrochemical deposition and properties of copper coatings on zink, aluminium and their alloy // Book of abstracts of 7-th Intern. Conf. on Chemistry and Chemical Education «Sviridov Readings 2015». Minsk : Krasiko-Print, 2015. P. 82–83.

13. *Конаков А. О., Воробьева Т. Н., Насонова Д. И.* Влияние золя диоксида олова на процесс электрохимического осаждения и свойства медных покрытий на стали, цинке, алюминии и их сплаве // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2016. Вып. 12. С. 76–88.

14. *Конаков А. О., Воробьева Т. Н.* Влияние добавки золя SnO_2 в электролит меди на микроструктуру и электропроводность тонких медных пленок // *Материалы и структуры современной электроники* : сб. науч. тр. VII Междунар. науч. конф., Минск, 12–13 окт. 2016 г. Минск : БГУ, 2016. С. 251–255.

15. *Конаков А. О.* Влияние золя SnO_2 на свойства электрохимически осажденных медных покрытий на стали // *Материалы XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»*, Москва, 18–21 окт. 2016 г. М. : Ин-т металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, 2016. С. 33–35.

16. *Рева О. В., Кобец А. В., Воробьева Т. Н.* Электрохимическое осаждение композиционных покрытий Ni-SiO_2 из коллоидных растворов // *Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка* : сб. тр. 6-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 6–7 апр. 2004 г. Минск, 2004. С. 216–217.

17. *Кобец А. В., Рева О. В., Воробьева Т. Н., Михалюк С. А.* Электроосаждение композиционных покрытий Ni-SiO_2 и Cu-SiO_2 из коллоидных растворов // *Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях и оборудовании* : сб. тез. докл. 6-й Междунар. конф., Москва, 18–20 марта 2009 г. М., 2009. С. 62–65.

18. *Пурин, Б. А.* Электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов. Рига : Знание, 1975.

19. *Бык Т. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.* Электрохимическое осаждение пленок сплавов цинк–никель различного состава из водных растворов // *Вест. НАН Беларуси. Сер. хим. наук.* 2002. № 1. С. 54–58.

20. *Гамбург Ю. Д., Зангари Дж.* Теория и практика электроосаждения металлов. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.

21. *Кичигин В. И., Замалетдинов И. И., Александров В. Г.* Импеданс электродов из порошковых сталей, инфильтрированных медью, в растворах NaCl // *Коррозия: материалы, защита.* 2014. №. 2. С. 1–12.

Поступила в редакцию 01.08.2017

II

ХИМИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

