

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ Zn-Ni В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

Пуровская О.Г., Цыбульская Л.С., Позняк С.К., Гаевская Т.В.

Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»
г. Минск, Беларусь, тел.: 209-51-96, факс: 226-46-96, e-mail: Gaevskaya@bsu.by

Существенно увеличить срок защитного действия электролитических цинковых покрытий можно путем легирования их никелем. Наиболее ярко этот эффект проявляется для сплавов цинк-никель, содержащих 9-15 ат.% никеля [1-3]. Известные кислые и нейтральные хлоридные электролиты не обеспечивают электроосаждение сплава с содержанием никеля более 5 ат.% [4-5].

Цель настоящей работы состояла в разработке полилигандного щелочного электролита для осаждения сплава цинк-никель, в изучении влияния молярного отношения входящих в него компонентов на скорость осаждения и выход по току, химический и фазовый состав покрытий, их структуру и морфологию, а также на коррозионную стойкость покрытий в нейтральной хлоридсодержащей среде.

Для получения покрытий цинк-никель использовали щелочной цинкатный электролит ($\text{pH} = 13,5 \pm 0,2$), в который вводили соль никеля, предварительно растворенную и смешанную с лигандами. Поиск лигандов для связывания Ni(II) в комплексы осуществляли таким образом, чтобы они были достаточно устойчивыми во избежание процесса образования гидроксидов никеля в щелочной среде в объеме раствора и проявляли электроактивность при потенциалах восстановления гидросокомплексов цинка. В качестве лигандов были выбраны аминокусная кислота (АУК) и триэтаноламин (ТЭА).

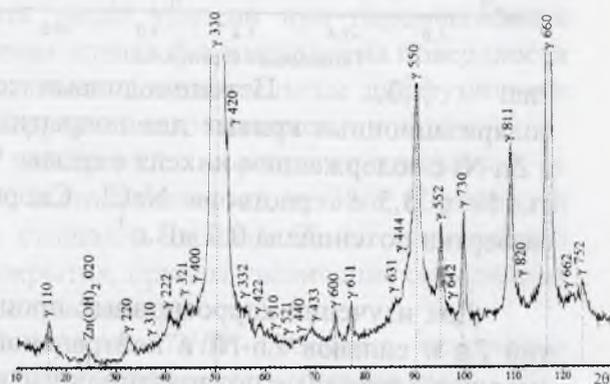
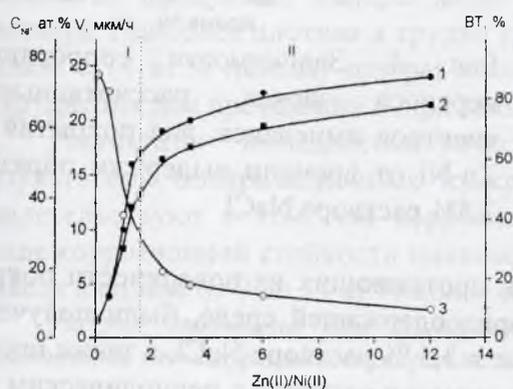


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения (1), выхода по току (2) и содержания никеля в покрытии (3) от соотношения концентрации Zn(II)/Ni(II) в растворе (плотность катодного тока – $2,0 \text{ А/дм}^2$, температура раствора – $20 \pm 2^\circ\text{C}$)

Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы покрытия цинк-никель с содержанием никеля в сплаве 14 ат.%

Варьирование содержания никеля в сплаве осуществляли за счет изменения концентрации ионов Zn(II) в электролите от 0,03 до 0,12 моль/л при постоянном молярном отношении $\text{Ni(II):АУК:ТЭА} = 0,04:0,65:0,12$ или за счет изменения концентрации полилигандных ионов Ni(II) от 0,02 до 0,05 моль/л при постоянной концен-

трации ионов $Zn(II)$ равной $0,12$ моль/л. При увеличении молярного отношения $Zn(II)/Ni(II)$ от $0,5$ до $1,6$ скорость осаждения и выход сплава по току резко возрастают, содержание никеля в сплаве уменьшается до ~ 30 ат. % (рис. 1, область I). При дальнейшем увеличении этого отношения все вышеперечисленные параметры изменяются с гораздо меньшей скоростью (рис.1, область II). Наиболее качественные покрытия цинк-никель были получены в интервале отношений $Zn(II)/Ni(II)$ $3,6 \div 6,0$ при скорости осаждения 21 ± 3 мкм/час, выходе сплава по току 72 ± 10 % и содержании никеля в сплаве $9-14$ ат. %.

Рентгенографическое исследование показало, что в указанном интервале концентраций никеля в сплаве присутствует только одна γ -фаза, принадлежащая интерметаллиду Ni_5Zn_{21} . (рис.2)

Исследование морфологии поверхности покрытий Zn и сплава $Zn-Ni$ с содержанием никеля $9, 11$ и 14 ат. % показало, что цинковое покрытие имеет мелкокристаллическую структуру с размерами кристаллитов порядка 1 мкм, для покрытий $Zn-Ni$ характерна узелковая морфология поверхности с выраженной микро- и наноструктурой, причем, чем больше никеля в сплаве, тем меньше размеры кристаллитов.

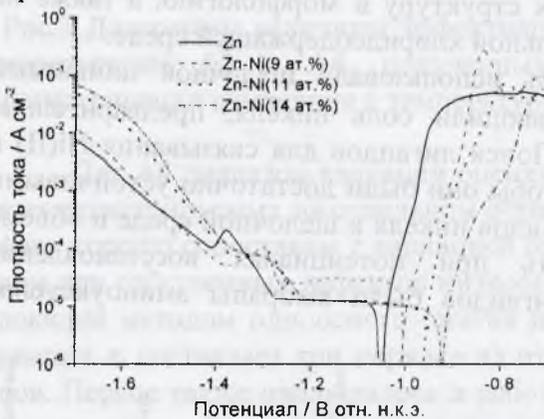


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые для покрытий Zn и $Zn-Ni$ с содержанием никеля в сплаве $9-14$ ат. % в $3,5$ % растворе $NaCl$. Скорость развертки потенциала $0,5$ мВ s^{-1}

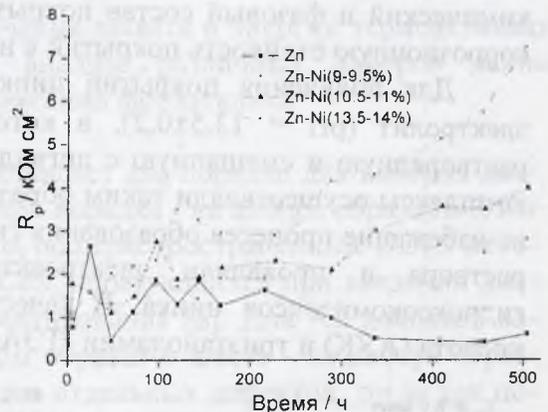


Рис. 4. Зависимости сопротивления переноса заряда, рассчитанные из спектров импеданса, для покрытий Zn и $Zn-Ni$ от времени выдержки образцов $3,5$ % растворе $NaCl$

Для изучения коррозионных процессов, протекающих на поверхности покрытий Zn и сплавов $Zn-Ni$ в нейтральной хлоридсодержащей среде, были получены анодные и катодные поляризационные кривые в $3,5$ % растворе $NaCl$, а также проведено иммерсионное тестирование образцов в этом же растворе с периодическим измерением коррозионного потенциала и регистрацией спектров импеданса электродной системы. Как видно из рис. 3, на котором представлены потенциодинамические поляризационные кривые для покрытий Zn и $Zn-Ni$ в $3,5$ % растворе $NaCl$, катодный процесс на цинке и сплаве цинк-никель протекает с выраженной диффузной поляризацией в области потенциалов $-0,9 \div -1,3$ В, возможно связанной с электровосстановлением растворенного кислорода. Наблюдаемые пики в области потенциалов $-1,3 \div -1,4$ В на катодной ветви ПК связаны с началом процесса восстановления оксидно-гидроксидных соединений, образующихся на поверхности при ее окислении в условиях разомкнутой цепи (перед измерением ПК электроды выдерживали без поляризации в растворе $NaCl$ в течение 20 минут). При более катодных потенциалах наблюдается рост тока, связанный с процессом восстановления водорода. Увеличение

тафелевского наклона на участке выделения водорода с увеличением содержания никеля в сплаве, связан, по-видимому, с каталитическим влиянием никеля на процесс разряда ионов водорода.

При анодной поляризации относительно коррозионного потенциала интенсивно протекает процесс анодного растворения покрытия цинка и сплава цинк-никель. Смещение потенциала коррозии в область электроположительных потенциалов с увеличением концентрации никеля в сплаве может свидетельствовать о более высокой коррозионной стойкости сплава цинк-никель по сравнению с цинковым покрытием (рис. 3). Данная тенденция увеличения коррозионной стойкости покрытий была подтверждена при длительном иммерсионном тестировании изучаемых образцов в условиях разомкнутой цепи. Из импедансных спектров, полученных при иммерсионном тестировании и построенных в координатах Бодэ и Найквиста, а также анализа этих спектров с использованием выбранных эквивалентных схем, было установлено, что на начальной стадии (до 20 часов выдерживания образцов в NaCl) электрохимический процесс растворения покрытий, в основном, лимитируется стадией переноса заряда на границе «металл-электролит». После 20-30 часов выдерживания начинает проявляться диффузионная компонента, что может быть связано с формированием достаточно толстой рыхлой пленки из продуктов коррозии на поверхности сплава. Зависимость изменения сопротивления переноса заряда, рассчитанного из спектров импеданса, от времени выдерживания образцов в агрессивной среде NaCl представлена на рис.4. Из рисунка видно, что первоначально для всех образцов наблюдается некоторый рост сопротивления заряда, однако после 200 часового выдерживания для покрытий из цинка R_p начинает уменьшаться, а для покрытий Zn-Ni продолжает увеличиваться, причем более интенсивно для образцов с содержанием никеля 11 и 14 ат.%. Было установлено, что на поверхности цинка при коррозии формируется наиболее рыхлая пленка из продуктов, которая может быть легко удалена при перемешивании раствора. Наиболее плотная и трудно удаляемая пленка формируется на поверхности сплава с 14 ат.% никеля, которая может создавать дополнительные диффузионные затруднения для протекания сопряженного коррозионного процесса.

Результаты импедансометрических измерений хорошо согласуются с результатами поляризационных измерений, выполненных на тех же образцах, и свидетельствуют о том, что коррозионная стойкость сплавов Zn-Ni существенно выше коррозионной стойкости цинкового покрытия, причем увеличение содержания никеля в сплаве от 9 до 14 ат.% приводит к ее заметному росту.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ «Механика, техническая диагностика, металлургия» подпрограмма «Гальванические технологии и оборудование».

1. Tsybulskaya L.S., Gaevskaya T.V., Purovskaya O.G., Byk T.V. Electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath // Surface and Coating Technology. 2008, Vol. 203. P. 234-239
2. Данилов Ф.И., Шевляков И.А., Снар Т.Е. Электроосаждение сплава цинк-никель из щелочного электролита // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 10. С. 1178-1183
3. Elkhabati F., Benballa M., Sarret M., Muller C. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys // Electrochim. Acta. 1999. Vol. 44. P. 1645-1653
4. Byk T.V., Gaevskaya T.V., Tsybulskaya L.S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings // Surface and Coating Technology. 2008. Vol. 202. P. 5817-5823

5. Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С., Бык Т.В. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Мн. 2003. Вып.2. С.100-110.

УЛЬТРАЗВУКОВАЯ АКТИВАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Шут В.Н., Мозжаров С.Е., Кашевич И.Ф

ИТА НАН Беларуси, Витебск, Республика Беларусь

Керамические материалы на основе полярных диэлектриков широко используются в технике и электронике. Они составляют основу современных пьезоэлектрических преобразователей, пиродатчиков, терморезистивных элементов, конденсаторов, фазовращателей и т.д. Широкий спектр применений указанных материалов обуславливает разнообразие требований к их электрическим характеристикам. Это в свою очередь объясняет большой объем исследований, посвященных изучению влияния состава на свойства электрокерамики. Не менее существенными факторами, оказывающими влияние на ее электрические свойства, являются характеристики исходных материалов и технология их получения, однако этой проблеме уделено меньше внимания. В настоящее время возможности улучшения параметров активных элементов за счет традиционных технологических факторов практически исчерпаны, и дальнейшее развитие данного направления требует новых оригинальных подходов. Один из таких подходов - применение активированных исходных порошков. Имеются предпосылки, что применение таких порошков для производства функциональных материалов позволит значительно повысить их эксплуатационные характеристики [1, 2].

В настоящее время для активации порошков обычно используются традиционные методы механического помола. Эти методы имеют два существенных недостатка. Во-первых, чрезвычайно большая длительность процесса (десяtkи часов). Во-вторых, загрязнение шихты примесями материалов технологической оснастки (так называемое явление намола). Известно, что использование ультразвуковых колебаний вводимых в суспензию, позволяет получать порошки требуемой степени активности, высокой химической чистоты, с дисперсностью сравнимой с той, которую удастся получить в механических измельчающих аппаратах при значительном сокращении времени обработки [3,4]. В представленной работе приведены результаты исследований процесса активации диэлектрических порошков с использованием ультразвука, выполнен сравнительный анализ морфологии порошков и их гранулометрического состава.

Активирование частиц порошкового материала и их диспергирование происходит под действием ударных волн и микроструек жидкости, возникающих при захлопывании кавитационных пузырьков, а также в результате взаимных столкновений частиц в ходе их интенсивного хаотического движения [5, 6]. Эффект диспергирования существенно зависит от условий реализации процесса, которые определяются параметрами ультразвуковой обработки. Выбор этих параметров, в свою очередь, производится с учетом исходных свойств дисперсионной среды и дисперсной фазы. Кроме того, эффект ультразвуковой обработки, а также свойства полученной суспензии, зависят от характера взаимодействия дисперсионной среды и дисперсной фазы, который определяется, прежде всего, степенью смачиваемости частиц дис-