

3. Патент № 5966 РБ, МПК⁷ C 05D 1/02. Способ получения гранулированных калийных удобрений. Опубл. 2004.03.30.

4. Патент № 8537 РБ, МПК⁷ C 05D 1/02. Способ получения гранулированного хлористого калия. Опубл. 2006.10.30.

5. Патент № 10300 РБ, МПК(2006) C 01D 3/00. Способ уменьшения слеживаемости хлористого калия, содержащего примеси хлоридов кальция и магния. Опубл. 2008.02.28.

УДК 621.357.7

С.Ю. Почкина, аспирант
Н.Д. Соловьева, проф., д-р техн. наук
Е.В. Ченцова, доцент, канд. хим. наук
(СГТУ имени Гагарина Ю.А., Саратов)

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕВЕРСИВНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА СПЛАВА Zn-Ni-Co

Повышение защитной способности электролитически осаждаемых покрытий – актуальная проблема гальванотехники. Перспективным направлением в решении данной проблемы является нанесение сплавов, в частности, сплавов на основе цинка. Сплавы цинка с металлами группы железа (Ni, Co) могут служить альтернативой коррозионностойким кадмиевым покрытиям. Электроосаждению сплавов Zn-Ni, Zn-Ni-Co, удалено большое внимание [1,2]. Однако остается ряд вопросов, связанных с многокомпонентностью электролитов, экологичностью и производительностью процесса, а также другие, которые требуют дополнительного изучения. Представляет интерес использование глицина в составе электролита, который обладает многофункциональными свойствами, и применение нестационарного режима электролиза, позволяющего интенсифицировать процесс, изменять структуру и, соответственно, свойства электроосаждаемого покрытия.

Целью работы являлось изучение влияния параметров реверсивной поляризации на состав и свойства сплава Zn-Ni-Co, осаждаемого из сульфатно-глицинатного электролита.

Электроосаждение сплава проводили на стальную основу марки ст. 45 из сульфатно-глицинатного электролита состава, моль/л: ZnSO₄ 0,21, NiSO₄ 0,12, CoSO₄ 0,07, Na₂SO₄ 0,18, NH₂CH₂COOH 0,93 в реверсивном режиме электролиза. Для приготовления электролита использовались реактивы марки «х.ч.». Величину pH растворов

доводили до рН $5,5 \pm 0,1$ с помощью NaOH, контролировали pH-метром "Эксперт-pH". Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод (х.с.э) сравнения. Анодом служил графитовый материал марки EC01 (ГОСТ 3518-95). Снятие E, t кривых при реверсивном режиме осуществлялось с помощью потенциостата P-8S. Режим реверсивной поляризации: плотность тока в катодном импульсе (i_k) варьировалась от 10 mA/cm^2 до 40 mA/cm^2 , в анодном импульсе (i_a) - 40 mA/cm^2 . Длительность импульса катодной поляризации (τ_k) 6-20 с, анодной поляризации (τ_a) 0,5-1 с. Состав сплава определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью прибора Niton с точностью $\pm 0,05\%$. Защитную способность образцов определяли по экспресс-методике путем снятия потенциодинамических зависимостей в 3 %-растворе NaCl при скорости развертки потенциала 4 мВ/с на потенциостате P-8S. Защитная способность электроосажденного покрытия оценивалась по величине области пассивного состояния на E,i кривых.

Анализ E-t кривых, полученных при варьировании параметров реверсивного режима электролиза (i_k , i_a , τ_k , τ_a), показал зависимость потенциала электрода в период катодной поляризации от величины i_k и τ_k : увеличение его электроотрицательного значения во времени катодного импульса (рисунок 1а, 1б, 1в)

При использовании катодных плотностей тока менее 20 mA/cm^2 в период анодной поляризации потенциал электрода изменяется приблизительно до $-0,35 \text{ В}$ в начальных циклах, а затем при увеличении числа циклов (через 50-60 секунд электролиза) смещается в электроотрицательную сторону примерно на 50 мВ.

С увеличением плотности тока в катодном импульсе величина потенциала на электроде в анодном импульсе мало меняется с увеличением числа циклов, определяется величиной i_k , и в незначительной степени длительностью катодной и анодной поляризации, а также плотностью тока анодной поляризации.

Использование перемешивания электролита снижает поляризацию электрода в катодный период и смещает потенциал на электроде в анодный период в область более отрицательных значений.

Примеры влияния параметров реверсивного режима электролиза на выход по току (Вт), состав формирующегося сплава Zn-Ni-Co и его защитную способность представлены в таблице 1.

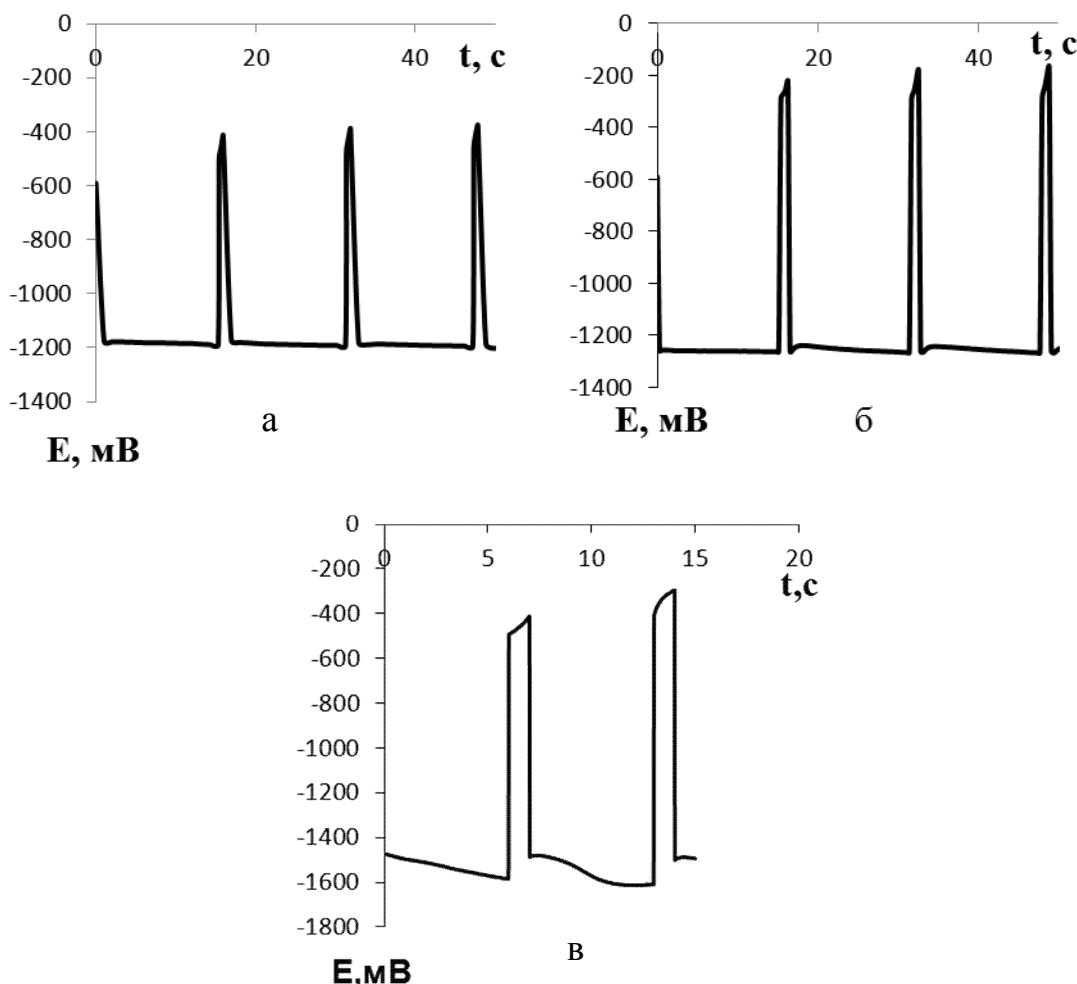


Рисунок 1. $E-t$ кривые осаждения сплава Zn-Ni-Co в электролите состава моль/л: $ZnSO_4$ - 0,21, $NiSO_4$ - 0,12, $CoSO_4$ - 0,07, Na_2SO_4 - 0,18, NH_2CH_2COOH - 0,93 в реверсивном режиме электролиза:
 а- $i_k = 10 \text{ mA/cm}^2$, $\tau_k = 15 \text{ с.}$, $i_a = 40 \text{ mA/cm}^2$, $\tau_a = 0,5 \text{ с.}$
 б- $i_k = 20 \text{ mA/cm}^2$, $\tau_k = 15 \text{ с.}$, $i_a = 40 \text{ mA/cm}^2$, $\tau_a = 1 \text{ с.}$
 в- $i_k = 40 \text{ mA/cm}^2$, $\tau_k = 6 \text{ с.}$, $i_a = 40 \text{ mA/cm}^2$, $\tau_a = 1 \text{ с.}$

При увеличении длительности катодной поляризации наблюдается снижение содержания легирующих компонентов (Ni и Co) и как следствие – уменьшение защитной способности покрытия. Рост плотности тока до 20 mA/cm^2 в катодном импульсе при прочих равных условиях незначительно влияет на суммарное количество Ni и Co в составе сплава и на ΔE . Однако при дальнейшем росте i_k их содержание уменьшается. Для объяснения зависимости количества легирующих компонентов в составе сплава Zn-Ni-Co от i_k и τ_k можно предположить, что определяющую роль играет изменение pH в приэлектродном слое в период катодной поляризации, приводящее к образованию более устойчивых нейтральных и отрицательно заряженных комплексных ионов [3]. Их присутствие на поверхности

электрода затрудняет анодные процессы в период анодной поляризации: на электроде происходит уменьшение наводороживания, о чем свидетельствует повышение кислотности в приэлектродном слое, и преимущественный переход цинка в ионное состояние, так как комплексы цинка менее устойчивы, чем комплексы никеля и кобальта. Кроме того, возможно образование соединений, пассивирующих поверхность: $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-CoGly}_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [4]. В последующем катодном цикле процессы протекают на поверхности свежеосажденного сплава, содержащего оксидные, гидроксидные и адсорбированные комплексные соединения разряжающихся ионов металлов. Конкурирующие скорости всех процессов в катодный и анодный импульсы определяют величину потенциала на электроде, состав формирующегося покрытия.

Таблица 1. Влияние i_k , τ_k , τ_a в реверсивном режиме электролиза на выход по току (Вт), состав сплава и его защитную способность (ΔE). Плотность тока в анодном импульсе 40 mA/cm^2 , толщина покрытия $\sim 5 \text{ мкм}$.

$i_k, \text{ mA/cm}^2$	$\tau_k, \text{ с}$	$\tau_a, \text{ с}$	Состав сплава, %			Вт, %	$\Delta E, \text{ В}$
			Zn	Ni	Co		
10	15	1	80,6	16,9	2,5	67,0	0,65
	20	1	82,0	15,4	1,94	61,0	0,60
	15	0,5	81,4	16,4	2,2	69,0	0,70
20	10	1	79,8	18,5	1,7	76,0	0,71
	15	1	81,0	18,0	1,0	72,0	0,65
30	10	1	84,4	12,7	2,9	80,0	0,67

Результаты проведенного исследования показали, что повышение плотности тока в катодной период более 20 mA/cm^2 в используемых временных периодах катодной и анодной поляризации приводит к снижению защитной способности покрытия. С увеличением катодной плотности тока до 20 mA/cm^2 следует уменьшать τ_k , что обеспечивает повышение выхода по току и защитной способности.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Grill, C.D. Preparation and investigation of combinatorially electrodeposited zinc–nickel, zinc–cobalt, and zinc–nickel–cobalt material libraries: Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co material libraries/ C.D. Grill, J.P. Kollender, A.W.Hassel// Phys. status solidi A., 2017. - V. 214. - N 9. 1600706. DOI: 10.1002/pssa.201600706.
- 2 Шмид, В.Л. Прогнозирование фазового состава и концентрационных границ существования фаз для тройных

электролитических сплавов Zn-Ni-Co/ В.Л. Шмид, И.Г. Жихарева, А.А. Ракашов //Научно-технический вестник Поволжья, 2015. - №3. - С.74-78.

3 Березин, Н.Б. Состояние и поведение глицина в водных растворах. Роль глицинатных комплексов при электроосаждении металлов и сплавов/ Н.Б. Березин, Т.Н. Березина, Ж.В. Межевич, В.А. Сысоев // Вест. Казан. технол. ун-та, 2014. - Т. 17. - № 22. - С. 355-359.

4 Турьян, Я.В. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии/ Я.В. Турьян. М.: Наука, 1989.

С.А. Пушкин, студент
(НТУУ «КПИ им. Игоря Сикорского», г. Киев)

СКОРОСТНОЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ЦИНКОВАНИЯ

Цинковое покрытие является самым распространенным антакоррозионным покрытием. Его широкое применение обусловлено такими основными причинами: 1) высокая природная стойкость самого цинка вследствие образования на цинке в коррозийной среде защитных пленок из продуктов коррозии; 2) сильный анодный характер защиты стали в атмосферных условиях и в пресной воде при температурах до 70 °C (но при высоких температурах, в агрессивных средах защищает сталь только механически, превращаясь из анодного покрытия в катодное).

Цинковые покрытия наиболее широко применяется для защиты от коррозии деталей машин, крепежных деталей, стальных листов и других деталей, работающих в окружающей атмосфере различных климатических районов. Также цинковое покрытие применяют для защиты от коррозии водопроводных труб, некоторых предметов домашнего обихода, резервуаров, соприкасающихся с пресной водой при повышенной температуре [1].

Наиболее распространенным считается электролитический метод цинкования. Электролиты для цинкования разделяют на две группы: простые (сернокислые, борфтористоводородные, хлористые, бензолсульфоновые), в которых цинк находится в виде гидратированных ионов, и комплексные (цианидные, цинкатные, пирофосфатные, аммиакатные и др.), в которых цинк присутствует в виде комплексных ионов.