

Анализ зависимостей, полученных для образцов, осажденных в условиях облучения указывает, что воздействие рентгеновским излучением (0,07 нм) и УФ-излучением (207 нм) на электролит в процессе электроосаждения КЭП Ni/Au приводит к формированию покрытий с повышенной твердостью в сравнении с необлучаемыми образцами. Увеличение микротвердости покрытий связано с их плотностью, которая в свою очередь зависит от условий кристаллизации и количества наночастиц в покрытии. Поскольку электроосаждение велось при воздействии рентгеновским излучением и УФ-излучением на электролит, то можно предположить, что вследствие радиационно-химических превращений в облучаемых электролитах и интенсификации диффузионных процессов продуктами радиолиза происходит формирование КЭП Ni/Au с повышенной плотностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li, W.R Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli. / Li WR, Xie XB, Shi QS, Zeng HY, Ou-Yang YS, Chen YB // Appl Microbiol Biotechnol. 2010 Jan;85(4):1115-22
2. Ануфрик, С.С. Влияние ионизирующего излучения на степень кристалличности композиционных Ni/Ag покрытий / С.С. Ануфрик, Н.Г. Валько, В.П. Евстигнеева, С.Н. Анучин // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXVI Междунар. науч. конф., Краснодар / оргкомитет: В.А. Исаев, С.С. Ануфрик, Е.В. Жариков, В.Б. Кравченко, Г.П. Яблонский, и др. - Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2020. - С. 120-124
3. ГОСТ 2999-75. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. – М.: Белорус. гос. комитет по стандартизации Республики Беларусь, 1992. – 31 с.

УДК 621.793:620.197

В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук; А. В. Тарасевич, магистрант;
В. В. Поплавский, доц., канд. физ.-мат. наук;
С. С. Мисюкевич, мл. науч. сотр.;
В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ПОКАЗАТЕЛИ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ Ti- И Zr-СОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЦИНКЕ

Цель работы – определение оптимальных электрохимических показателей защитной способности конверсионных покрытий на гальваническом цинке. При изучении защитных свойств конверсионных покрытий на

гальваническом цинке часто используют электрохимический метод. В этом методе снимают поляризационные кривые на поверхности исследуемых образцов в растворе NaCl, из которых определяют ток и потенциал коррозии. Ток коррозии считается непосредственной характеристикой скорости коррозии в электрических единицах. Однако часто получаемые значения токов коррозии не согласуются с результатами других методов определения защитной способности покрытий, например, методом капли, весовым методом или испытаниями в камере солевого тумана. Поэтому было бы интересно рассмотреть другие электрохимические показатели защитной способности и оценить их эффективность.

Конверсионные покрытия на поверхности оцинкованной стали получены методом окунания из трехкомпонентных растворов, содержащих соединения оксокатионов титана (TiO^{2+}) или циркония (ZrO^{2+}), гексафторосиликат натрия (Na_2SiF_6) и окислитель (H_2O_2 или $K_2S_2O_8$). Для изучения влияния состава растворов и длительности осаждения конверсионного покрытия на его защитные свойства ставился дробный факторный эксперимент 2^{5-2} отдельно для Ti- и Zr-содержащих растворов [1]. В эксперименте варьировались по определенному плану на двух уровнях сразу 5 факторов: x_1 – pH раствора; x_2 – тип окислителя (H_2O_2 или $K_2S_2O_8$); x_3 – концентрация оксокатионов TiO^{2+} (или ZrO^{2+}); x_4 – концентрация Na_2SiF_6 ; x_5 – длительность осаждения покрытия. Выходными параметрами эксперимента являлись электрохимические показатели защитной способности покрытий, получаемые электрохимическим методом в растворе 3% NaCl.

В качестве показателей защитной способности покрытий были выбраны наряду с потенциалом ($E_{кор}$) и плотностью тока коррозии ($i_{кор}$), потенциал разомкнутой цепи ($E_{р.ц.}$) после выдержки в растворе NaCl в течение заданного периода времени (10 мин), плотность тока на поляризационной кривой при потенциале разомкнутой цепи ($i_{р.ц.}$), потенциалы при некоторых выбранных плотностях тока (E_i) и плотности тока при некоторых выбранных потенциалах (i_E). Для оценки эффективности каждого показателя использовались результаты факторного эксперимента, а именно значимость эффектов факторов. Результаты факторного эксперимента представлялись в виде линейного уравнения, коэффициенты которого представляют собой эффекты исследуемых факторов на тот или иной показатель защитной способности. Значимость эффектов факторов определялась безразмерным критерием Стьюдента. Чем больше величина этого критерия, тем больше значимость эффекта фактора. Сумма этих критериев Стьюдента для каждого показателя защитной способности и выступала оценкой эффективности того или иного показателя защитной способности. Для учета воспроизводимости эксперимента и расчета критериев Стьюдента каждый опыт повторялся 2 раза.

Результаты факторного эксперимента для электрохимических показателей защитной способности конверсионных покрытий, полученных из Ti-содержащего раствора представлены в виде следующих уравнений:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{кор}} &= -1083 + 16x_3 - 15x_1x_3 \\
 ri_{\text{кор}} &= 5,44 - 0,26x_1x_3 \\
 E_{\text{р.ц.}} &= -1007 + 9x_1 - 11x_2 - 11x_4 - 9x_1x_2 - 18x_1x_3 \\
 ri_{\text{р.ц.}} &= 3,50 - 0,38x_5 \\
 E_i &= -987 + 8x_1 - 8x_2 + 8x_3 - 17x_4 - 12x_5 - 8x_1x_2 - 20x_1x_3 \\
 ri_E &= 3,17 - 0,41x_4 - 0,41x_5 - 0,49x_1x_3
 \end{aligned}$$

В уравнениях приведены только значимые коэффициенты (эффекты факторов) при уровне значимости 0,05. Показатели $ri_{\text{кор}}$, $ri_{\text{р.ц.}}$ и ri_E – отрицательные десятичные логарифмы соответствующих плотностей токов, выраженных в А/см². Потенциалы выражены в мВ. Как можно видеть число значимых коэффициентов для показателей $E_{\text{кор}}$ и $ri_{\text{кор}}$ – мало, тогда как для показателей E_i и ri_E – значительно больше. Аналогичные уравнения для показателей защитной способности конверсионных покрытий, полученных из Zr-содержащих растворов имеют вид:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{кор}} &= -1066 + 30x_4 + 24x_1x_2 - 38x_1x_3 \\
 ri_{\text{кор}} &= 5,30 \\
 E_{\text{р.ц.}} &= -976 - 6x_2 + 8x_4 - 10x_5 \\
 ri_{\text{р.ц.}} &= 3,79 + 0,28x_2 - 0,3x_3 + 0,44x_4 + 0,39x_5 + 0,4x_1x_2 + 0,58x_1x_3 \\
 E_i &= -965 - 10x_3 + 17x_4 + 10x_5 + 27x_1x_2 + 12x_1x_3 \\
 ri_E &= 3,4 - 0,22x_3 + 0,45x_4 + 0,19x_5 + 0,67x_1x_2 + 0,44x_1x_3
 \end{aligned}$$

Здесь также число значимых эффектов факторов для показателей E_i и ri_E намного больше, чем для показателей $E_{\text{кор}}$ и $ri_{\text{кор}}$.

Для оценки эффективности показателя нужно сравнить безразмерные критерии Стьюдента для эффектов факторов. Для показателей защитной способности Ti-содержащих конверсионных покрытий критерии Стьюдента эффектов факторов представлены в таблице 1. Жирным шрифтом выделены значимые при уровне значимости 0,05 эффекты факторов.

Таблица 1 – Критерии значимости эффектов факторов для показателей защитной способности Ti-содержащих конверсионных покрытий

| Показатель | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_1x_2 | x_1x_3 | Σ |
|--------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|
| $E_{\text{кор}}$ | 0,8 | 1,7 | 2,6 | 1,6 | 2,1 | 0,4 | 2,4 | 11,6 |
| $ri_{\text{кор}}$ | 1,7 | 0,4 | 0,2 | 0,8 | 0,5 | 0,5 | 2,3 | 6,4 |
| $E_{\text{р.ц.}}$ | 2,4 | 3,0 | 0,9 | 3,1 | 0,1 | 2,3 | 4,8 | 16,6 |
| $ri_{\text{р.ц.}}$ | 0,3 | 1,9 | 1,0 | 1,1 | 2,6 | 0,7 | 1,0 | 8,6 |
| E_i | 2,5 | 2,6 | 2,6 | 5,3 | 4,1 | 2,5 | 6,4 | 26,0 |
| ri_E | 1,0 | 1,4 | 1,5 | 2,4 | 2,5 | 0,9 | 3,0 | 12,7 |

Критерии значимости для показателей защитной способности Zr-содержащих покрытий представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Критерии значимости эффектов факторов для показателей защитной способности Zr-содержащих конверсионных покрытий

| Показатель | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_1x_2 | x_1x_3 | Σ |
|-------------|-------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|----------|
| $E_{кор}$ | 1,3 | 0,2 | 1,6 | 4,7 | 0,2 | 3,9 | 6,0 | 17,9 |
| $ri_{кор}$ | 0,2 | 1,5 | 0,6 | 1,3 | 1,2 | 0,8 | 0,04 | 5,6 |
| $E_{р.ц.}$ | 2,1 | 2,4 | 0,1 | 3,0 | 3,9 | 1,8 | 0,1 | 13,4 |
| $ri_{р.ц.}$ | 2,2 | 2,4 | 2,6 | 3,8 | 3,4 | 3,5 | 5,0 | 22,9 |
| E_i | 0,8 | 1,1 | 2,5 | 4,2 | 2,4 | 6,5 | 3,0 | 20,5 |
| ri_E | 0,8 | 1,4 | 4,4 | 9,1 | 3,9 | 13,7 | 9,0 | 42,3 |

Как видно из таблиц 1 и 2 наиболее эффективными показателями защитной способности покрытий можно считать потенциал при выбранной плотности тока E_i , и плотность тока при выбранном потенциале ri_E , для которых сумма критериев значимости максимальна. Для выбора плотности тока i при которой определялся потенциал E_i строилась зависимость критериев значимости от плотности тока и выбиралась плотность тока, для которой критерии значимости были наибольшими. Так было установлено, что оптимальной плотностью тока оказалось значение $\sim 10^{-3,5}$ А/см², для которой и представлены в таблицах данные. Аналогично выбиралось значение потенциала для показателя ri_E . Было установлено, что оптимальное значение потенциала составляло от «минус» 0,97 до «минус» 0,95 В (х.с.э.). Выбранные значения потенциала и плотности тока на поляризационных кривых соответствуют области резкого увеличения анодного тока окисления цинка.

Таким образом, было установлено, что наиболее эффективными электрохимическими показателями защитной способности покрытий являются потенциал E_i , соответствующий плотности тока $10^{-3,5}$ А/см² и отрицательный десятичный логарифм плотности тока ri_E , при потенциалах от «минус» 0,97 до «минус» 0,95 В (х.с.э.), которые получали из поляризационных кривых исследуемых покрытий в 3 % растворе NaCl.