

УДК 544.654.2

С. Ю. Киреев, Ю. П. Перелыгин, С. Н. Киреева, Д. Ю. Власов

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЦИНКА
В ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ
ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА
ИЗ МАЛОТОКСИЧНОГО ЛАКТАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

Аннотация. *Актуальность и цели.* С целью интенсификации и уменьшения экологической опасности исследован процесс электроосаждения цинковых покрытий в потенциостатическом режиме импульсного электролиза из малотоксичного лактатного электролита. *Материалы и методы.* Поляризацию электрода осуществляли с помощью потенциостата IPC-Pro. Использовали гальваностатический и потенциостатический режимы импульсного электролиза. Предложена методика определения количества электричества, прошедшего через электрохимическую систему при использовании импульсного тока. *Результаты.* На основании анализа экспериментальных данных выявлены зависимости катодного выхода по току цинка и скорости осаждения от значений потенциалов импульсов тока, частоты, скважности, а также концентрации ионов цинка, молочной кислоты и ионов водорода (pH) в растворе. *Выводы.* Показаны преимущества выбранного режима по сравнению с гальваностатическим режимом импульсного электролиза и стационарным электролизом. На основании проведенных исследований рекомендованы состав электролита и режимы формирования качественных гальванических покрытий цинком со скоростью процесса – 17–78,5 мкм/ч.

Ключевые слова: цинковые покрытия, потенциостатический импульсный электролиз, молочная кислота.

S. Yu. Kireev, Yu. P. Perelygin, S. N. Kireeva, D. Yu. Vlasov

**ELECTRODEPOSITION OF ZINC COATINGS
IN THE CONTROLLED POTENTIAL MODE
OF IMPULSE ELECTROLYSIS FROM LOW-TOXIC
LACTIC ELECTROLYTE**

Abstract. *Background.* In order to intensify and decrease ecological hazard the authors examined the process of electrodeposition of zinc coatings in the controlled potential impulse electrolysis from low-toxic lactic electrolyte. *Materials and methods.* Electrode polarization was realized with the help of the IPC-Pro potentiostat. The researchers used galvanostatic and potentiostatic regimes of impulsing electrolysis. The authors suggest a technique of defining the electric charge that passed through an electrochemical system in the process of using impulse current. *Results.* On the basis of the analysis of experimental data the researchers revealed the dependences of cathodic current efficiency of zinc and the deposition rate on the values of potentials of current impulses, frequency, porosity, and ion density of zinc, lactic acid and hydrons (pH) in the solution. *Conclusions.* The article shows the advantages of the chosen regime in comparison with galvanostatic impulse electrolysis and a stationary electrolysis. On the basis of the researches the authors suggest a composition of electrolyte and regimes of formation of qualitative galvanizations by zinc at the rate of 17–78.5 microns/hour.

Key words: zinc coatings, potentiostatic pulse electrolysis, lactic acid.

Введение

Современная машино- и приборостроительная промышленность располагает достаточно большим выбором электролитов цинкования (цианидные, цинкаты, кислые, слабокислые, аммиачные, пирофосфатные и др.) [1, 2]. Каждый из них обладает рядом достоинств и недостатков [3, 4].

Ранее [5] показана возможность электроосаждения цинковых покрытий из разбавленного по ионам металла раствора, содержащего молочную кислоту. С целью повышения скорости осаждения было исследовано электроосаждение цинка с использованием импульсного тока прямоугольной формы [6].

Использование гальваностатического режима импульсного электролиза (рис. 1, *а*) имеет ряд недостатков, а именно:

– процессы на поверхности электрода протекают при изменяющемся во времени потенциале, причем значение потенциала меняется не только во время импульса (рис. 1, *б*), но и в течение всего процесса (рис. 1, *в*), особенно в начальный момент после включения тока. Это приводит к неоднородности покрытия, а в случае электроосаждения сплава – к осаждению слоев различного состава [7];

– задавая амплитудное значение силы тока в импульсе, исследователь заведомо ограничивает скорость процесса. Причем при больших значениях силы тока в импульсе потенциал электрода изменяется значительно, что приводит к снижению выхода по току (ВТ).

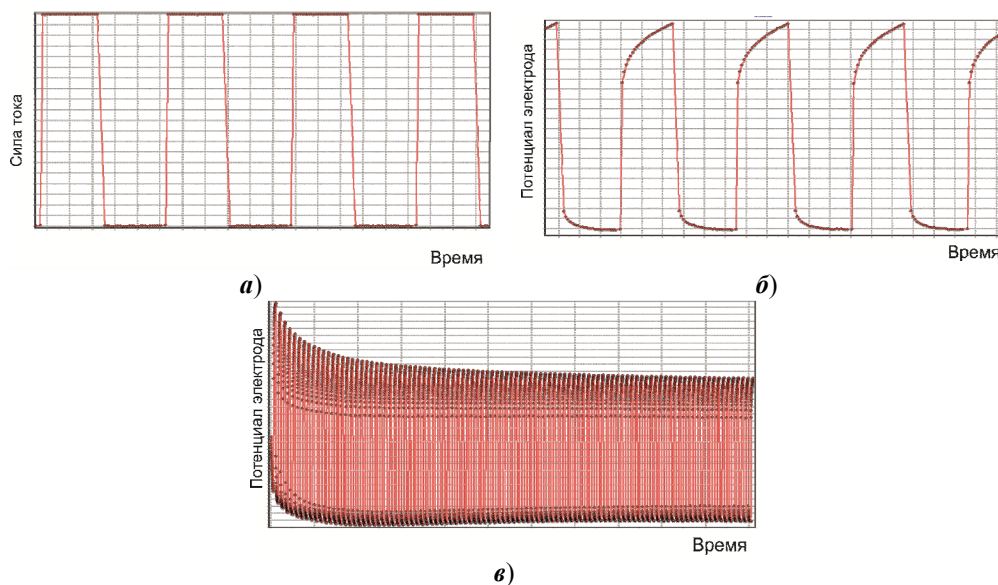


Рис. 1. Зависимости силы тока (I) и потенциала электрода (E) от времени (τ):
 $I = f(\tau)$ (*а*) и $E = f(\tau)$ (*б, в*) при гальваностатическом режиме
 импульсного электролиза

Применение потенциостатического импульсного электролиза (рис. 2, *а*) позволяет, по нашему мнению, устранить отмеченные выше недостатки и вести процесс с максимальной скоростью осаждения (рис. 2, *б, в*).

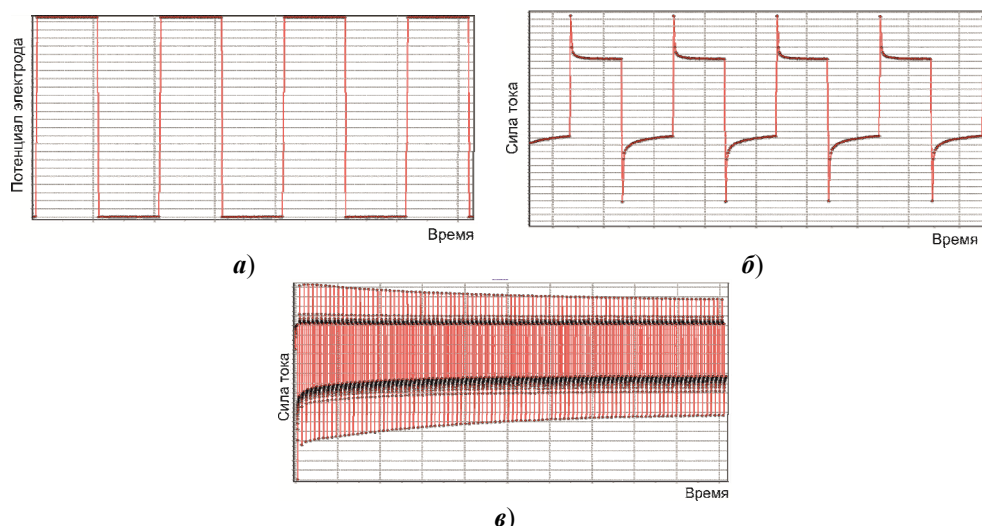


Рис. 2. Зависимости $E = f(\tau)$ (а) и $I = f(\tau)$ (б, в) при потенциостатическом режиме импульсного электролиза

Таким образом, можно предположить, что использование данного режима импульсного электролиза позволит:

- увеличить скорость осаждения покрытий, так как плотность тока процесса осаждения максимальна в любой момент времени и определяется скоростью диффузии электроактивных частиц;
- формировать металлами и сплавами гальванические покрытия однородные по толщине и имеющие строго определенные морфологические особенности.

Методика эксперимента

Определение оптимального режима электролиза проводили в прямоугольной ячейке емкостью 0,2 л с применением в качестве катода медных пластин площадью $4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ и графитовых анодов. Подготовка катода проводилась в соответствии с требованиями [2].

Для приготовления растворов использовали реактивы марки «ч.» или «х.ч.» и дистиллированную воду. Выработка электролита по ионам металла не превышала 5 %.

В качестве источника тока, регистратора зависимости потенциала и силы тока во времени использовали потенциостат IPC-ProMF, подключенный к персональному компьютеру.

Потенциалы измерены относительно хлоридсеребряного электрода (ЭВЛ-1М) и пересчитаны относительно стандартного водородного электрода; pH электролита определяли pH-метром-иономером И-160.

При работе в потенциостатическом режиме необходимо задавать и поддерживать постоянной величину потенциала рабочего электрода. При этом необходимо учитывать омическое падение напряжения в электролите, которое зависит прежде всего от электропроводности раствора, состояния поверхности электрода и аппаратного оформления процесса, в частности, от расстояния от капилляра Луггина – Габера до поверхности электрода.

Для плоского электрода сопротивление электролита прямо пропорционально зависит от расстояния между капилляром Лuggина – Габера и поверхностью электрода и обратно пропорционально – от удельной электропроводности раствора электролита [8]. Таким образом, чем ближе капилляр будет подведен к поверхности электрода, тем меньше омические потери потенциала, однако при слишком близком расположении капилляра возникает экранирование поверхности электрода, а также разрыв цепи пузырьками выделяющегося газа. Для устранения данных проблем и в соответствии с рекомендациями, приведенными в [8], конец капилляра жестко закреплен на расстоянии 2–3 мм от поверхности электрода, и это взаимное положение электродов не менялось в ходе всех нижеописанных экспериментов. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

Выход по току при осаждении металлов с использованием импульсного тока может определяться несколькими способами, в которых учитывается весь ток, протекающий через электрод или только его часть, идущая на фарадеевские процессы [6, с. 16]. В данной работе катодный выход по току цинка определяли гравиметрическим способом, причем количество электричества, пропущенного через электролит вычисляли интегрированием зависимостей силы тока (I) от времени электролиза (τ) [9]:

$$Q = \int_{\tau_1}^{\tau_2} I d\tau.$$

Следует отметить, что при проведении процесса в потенциостатическом режиме импульсного электролиза часть тока идет на перезарядку двойного электрического слоя, а также может наблюдаться изменение направления протекания тока через электрохимическую систему, если потенциал в импульсе положительнее (менее отрицателен) стационарного значения (рис. 3,а).

В подобных случаях использование газового или медного кулонометров мало оправдано. Решение данной проблемы может быть найдено с помощью специальных электронных интеграторов тока, которые представляют собой приборы, регистрирующие зависимость тока во времени с целью последующего расчета количества электричества.

Для расчета катодного выхода по току металла необходимо использовать общее количество электричества [8], прошедшее через систему вне зависимости от направления. Поэтому при нахождении общего количества электричества необходимо использовать не алгебраическую сумму количества электричества, пропущенного через ячейку (рис. 3,а), а сумму значений за катодный и анодный полупериоды, взятых по модулю (рис. 3,б).

Так, расчет количества электричества, пропущенного через систему в одном из экспериментов по электрохимическому осаждению цинкового покрытия, в котором наблюдается изменение направления протекания тока, (импульс прямой и обратный) (рис. 3,а) дает значение 59,85 Кл, а если взять значения силы тока по модулю (рис. 3,б), то значение количества электричества получается 68,63 Кл. Данная методика позволяет полностью учесть все количество электричества, прошедшее через электрохимическую систему, включая ток, пошедший на нефарадеевские процессы (например, перезарядка

двойного электрического слоя) и исключает возможность получения значительного катодного выхода по току металла более 100 %, как это отмечалось некоторыми авторами при использовании других методик.

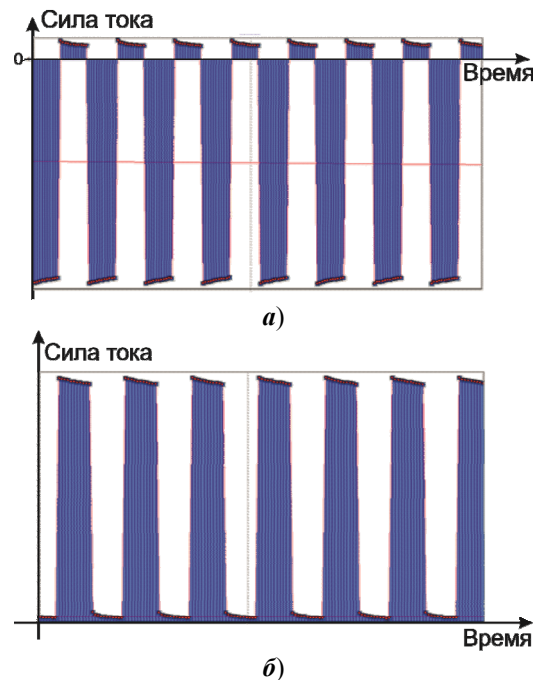


Рис. 3. Демонстрация нахождения общего количества электричества, прошедшего через электрохимическую систему при потенциостатическом режиме импульсного электролиза: *a* – алгебраическая сумма значений, *б* – значения силы тока, взятые по модулю

В ходе данной работы было исследовано влияние основных режимов импульсного электролиза (амплитудных значений потенциалов первого (E_1) и второго (E_2) импульсов, следующих друг за другом), а также их длительностей (τ_1 и τ_2) (рис. 4) и состава электролита на катодный выход по току цинка и качество осаждаемых покрытий.

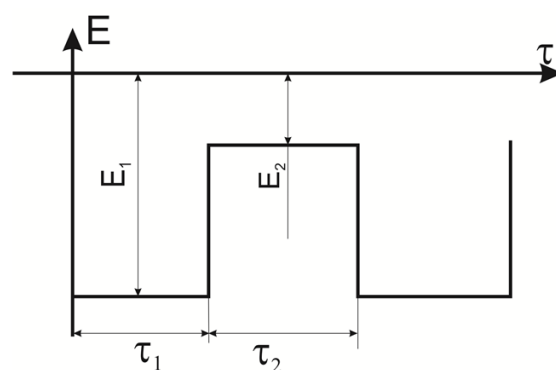


Рис. 4. Параметры потенциостатического режима импульсного электролиза, задаваемые в данном исследовании.

Результаты и их обсуждение

Исследование зависимости катодного выхода по току (ВТ) цинка от технологических параметров процесса проводили в электролите следующего состава: ZnO (на металл) – 0,15 моль/л, молочная кислота – 0,15 моль/л, HCl ($\rho = 1,19$ г/мл) – 0,3 моль/л, при pH равном 3 и температуре 20 °C [5].

Влияние E_1 на катодный выход по току и качество цинкового покрытия исследовали при $E_2 = -800$ мВ, $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с. Зависимость катодного выхода по току от значения потенциала импульса E_1 (рис. 5, кривая 1) проходит через максимум, соответствующий значениям $-1600 \dots -1800$ мВ. Смещение потенциала электрода в область более отрицательных значений нецелесообразно, так как это приводит к снижению катодного выхода по току и ухудшению качества покрытия (появление дендритов и подгара в углах пластинки).

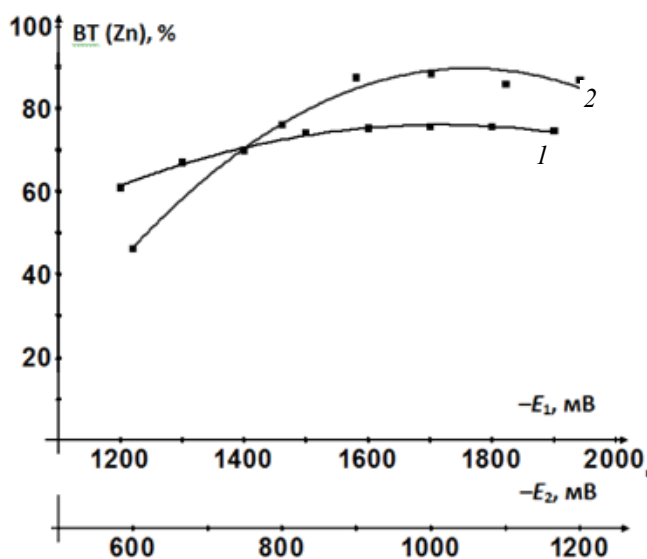


Рис. 5. Зависимость катодного ВТ цинка от значения потенциала первого импульса (E_1) при постоянном $E_2 = -800$ мВ и $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с (кривая 1) и от значения потенциала второго импульса (E_2) при постоянном $E_1 = -1700$ мВ и $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с (кривая 2)

Влияние изменения E_2 на ВТ и качество цинкового покрытия было исследовано при $E_1 = -1700$ мВ и $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с. Зависимость $ВТ(Zn) = f(E_2)$ (рис. 5, кривая 2) проходит через максимум и при значении -1000 мВ осаждаются мелкокристаллические полублестящие равномерные покрытия цинком с максимальным выходом металла по току.

С увеличением частоты следования импульсов от 1 до 2 Гц (при $\tau_1 = \tau_2$) наблюдается рост ВТ цинка до 88 % (рис. 6). Дальнейшее увеличение частоты до 20 Гц приводит к незначительному снижению ВТ цинка. Увеличение частоты импульсного тока в потенциостатическом режиме выше 20 Гц нецелесообразно, так как использование хлорсеребряного электрода сравнения при больших частотах приводит к появлению «шума» на зависимостях ток-время и, следовательно, к потере контроля над процессом.

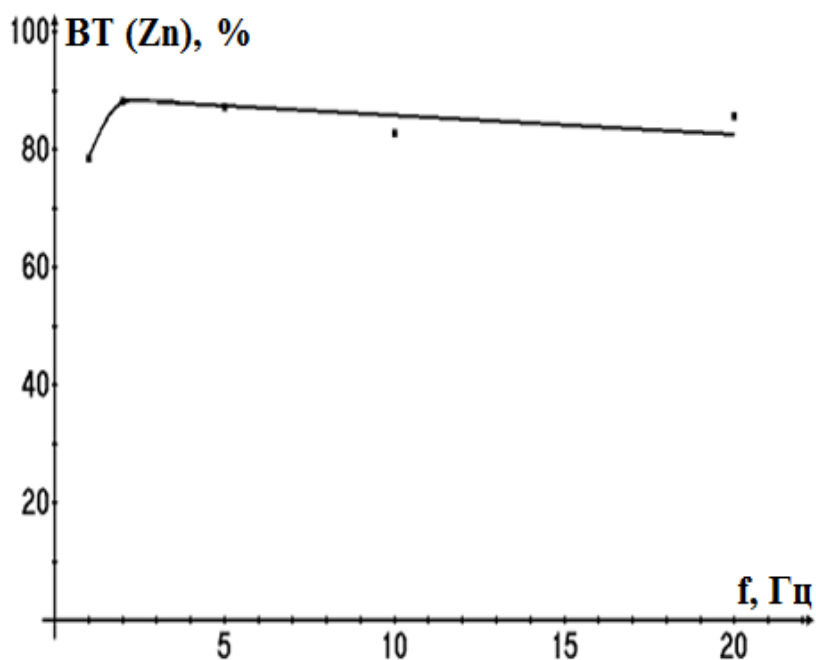


Рис. 6. Зависимость катодного ВТ цинка от частоты импульсного тока (f) при потенциостатическом режиме

Исследование зависимости катодного выхода по току цинка от скважности импульсного тока проводили при длительности первого импульса 0,1 и 0,25 с (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость катодного выхода по току цинка от скважности

Длительность первого импульса (τ_1), с	Длительность второго импульса (τ_2), с	Период ($\tau_1 + \tau_2$), с	Скважность $\left(Q = \frac{\tau_1 + \tau_2}{\tau_1}\right)$	ВТ (Zn), %
0,25	0,025	0,275	1,1	58,07
0,25	0,05	0,3	1,2	75,08
0,25	0,1	0,35	1,4	75,45
0,25	0,25	0,5	2	88,18
0,25	0,5	0,75	3	84,20
0,25	1	1,25	5	80,30
0,1	0,1	0,2	2	87,27
0,1	0,25	0,35	3,5	89,24
0,1	0,5	0,6	6	93,15
0,1	1	1,1	10,1	73,56

При длительности первого импульса 0,25 с с увеличением скважности от 1,1 до 2 происходит возрастание ВТ цинка от 58 до 88 %, дальнейший рост скважности снижает ВТ цинка. Аналогичная зависимость получена для длительности первого импульса 0,1 с.

Дальнейшие исследования проводились при $E_1 = -1700$ мВ, $E_2 = -1000$ мВ, $\tau_1 = \tau_2 = 0,25$ с.

Увеличение концентрации ионов цинка в растворе от 0,015 до 0,92 моль/л (в пересчете на металл) приводит к увеличению катодного выхода потока цинка (ВТ (Zn)) от 29,8 до 94,5 %, дальнейшее повышение содержания цинка практически не изменяет ВТ (Zn).

Скорость осаждения цинкового покрытия (v_{oc} , мкм/ч) линейно возрастает при увеличении содержания ионов цинка ($C_{(Zn^{2+})}$) в растворе от 0,015 до 0,765 моль/л. Данная зависимость достаточно точно (коэффициент корреляции 0,989) описывается следующим уравнением:

$$v_{oc} = 1,48 + 101,1 \cdot C_{(Zn^{2+})}.$$

Дальнейшее увеличение содержания цинка приводит к менее значительному повышению скорости процесса, а также, учитывая экологические аспекты связанные с выносом электролита с деталями, повышение концентрации металла в растворе нецелесообразно.

При содержании ионов цинка в растворе 0,153 моль/л изменение концентрации молочной кислоты от 0,1 до 0,43 моль/л приводит к снижению скорости осаждения цинка от 78,5 до 40 мкм/ч и практически не изменяет катодный выход по току металла (95–93 %). Экспериментально установлено, что покрытия наилучшего качества получаются при эквимолярном соотношении молочной кислоты и ионов цинка в растворе.

Изменение pH электролита от 1,0 до 5,0 незначительно увеличивает выход по току цинка от 87 до 95 %. Дальнейшее повышение pH раствора электролита приводит к выпадению осадка в объеме раствора. Покрытия наилучшего качества осаждаются при pH 3, при этом катодный выход по току цинка составляет 94 %.

На основании приведенных выше результатов исследований для электролитического осаждения светло-серых, равномерных, мелкокристаллических покрытий цинком можно рекомендовать следующий состав электролита и режим электролиза:

Оксид цинка, моль/л	0,015 до 0,92
Молочная кислота, моль/л	эквимолярное ионам цинка
HCl, моль/л	0,3
pH	2,8-3,3
Температура, °C	20–30
E_1^* , мВ	–1700
E_2^* , мВ	–1000
τ_1 , с	0,25
τ_2 , с	0,25

Примечание. * – потенциалы электродов приведены относительно стандартного водородного электрода.

При указанных режимах скорость электроосаждения цинковых покрытий составляет 17–78,5 мкм/ч, что превосходит значения скорости, приведенные в [2, 5] для кислых электролитов с таким же содержанием ионов цинка при стационарном режиме электролиза.

Вопрос о причинах интенсификации процесса осаждения металла, в частности цинка, при импульсном электролизе по сравнению со стационарным электролизом в настоящее время остается дискуссионным.

Скорость электрохимического осаждения металлических покрытий определяется преимущественно допустимой катодной плотностью тока и выходом металла по току. Причем допустимая плотность тока меньше предельной диффузионной плотности тока, так как при больших значениях плотности тока наблюдается ухудшение качества покрытий.

Использование импульсного тока, как известно [6], благоприятно влияет на условия электрокристаллизации, что влечет за собой улучшение морфологии покрытий. Это обстоятельство позволяет проводить процессы при более высоких значениях катодной плотности тока, приближающихся к предельной диффузионной плотности тока.

В зависимости от природы лимитирующей стадии процесса причинами повышения скорости могут быть:

- уменьшение толщины диффузионного слоя [6, 10], что позволяет вести процесс при более высоких значениях катодной плотности тока без диффузионных ограничений;
- изменение кинетических параметров электрохимической реакции (например, увеличение плотности тока обмена и уменьшение эффективной энергии активации) [6, 11].

Таким образом, использование импульсного тока позволяет интенсифицировать процесс электроосаждения по сравнению со стационарным режимом, независимо от природы лимитирующей стадии.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. На процесс осаждения цинка из указанного электролита оказывают влияние как состав электролита, так и значения потенциалов первого и второго импульсов, их длительности, а также скважность.
2. Применение потенциостатического режима импульсного электролиза позволяет повысить скорость осаждения цинковых покрытий по сравнению с осаждением на постоянном токе и в гальваностатическом режиме импульсного электролиза, при сохранении их высокого качества.
3. Использование данного режима электролиза в комплексе с применением молочной кислоты позволяет получать равномерные, полублестящие, мелкокристаллические покрытия цинком без дополнительного введения в электролит блескообразующих или выравнивающих добавок, что имеет как экологические, так и экономические преимущества.

Список литературы

1. Кудрявцев, Н. Т. Электролитические покрытия металлами / Н. Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.

2. ГОСТ 9.305–84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. – М. : Госстандарт, 1988. – 183 с.
3. **Лайнер, В. И.** Основы гальваностегии / В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев. – М. : Химия, 1936. – 368 с.
4. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник : в 2 т. / под ред. М. А. Шлугера. – М. : Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с. ; Т. 2. – 248 с.
5. **Киреев, С. Ю.** Электроосаждение цинка из кислого лактатного электролита / С. Ю. Киреев, Ю. П. Перелыгин, Н. В. Ягниченко // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – XIX, № 3. – С. 30–32.
6. **Костин, Н. А.** Импульсный электролиз / Н. А. Костин, В. С. Кублановский, В. А. Заблудовский. – Киев : Наук. думка, 1989. – 168 с.
7. **Феттер, К.** Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М. : Химия, 1967. – 856 с.
8. **Костин, Н. А.** Импульсный электролиз сплавов / Н. А. Костин, В. С. Кублановский. – Киев : Наук. думка, 1996. – 207 с.
9. К методике определения выхода металла по току при импульсном режиме электроосаждения ВИНТИ / Киреев С. Ю., Татаева С. Н., Перелыгин Ю. П. 2001. – 6 с. – Деп. в ВИНТИ от 19.07.2001, № 1710-B2001.
10. **Chandrasekar, M. S.** Malathy / M. S. Chandrasekar // *Electrochimica Acta*. – 2008. – № 53. – P. 3313–3322
11. **Березин, Н. Б.** Химия и компьютерное моделирование / Н. Б. Березин, К. А. Сагдеев, Ж. В. Межевич // Бутлеровские сообщения. – 2004. – Т. 5, № 1. – С. 44–47

References

1. Kudryavtsev N. T. *Elektroliticheskie pokrytiya metallami* [Electrolytic metallization]. Moscow: Khimiya, 1979, 352 p.
2. GOST 9.305–84. *Pokrytiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Operatsii tekhnologicheskikh protsessov polucheniya pokrytiy* [Metallic and nonmetallic nonorganic coatings. Technological processes of coating obtainment]. Moscow: Gosstandart, 1988, 183 p.
3. Layner V. I., Kudryavtsev N. T. *Osnovy gal'vanostegii* [Fundamentals of galvanostegy]. Moscow: Khimiya, 1936, 368 p.
4. *Gal'vanicheskie pokrytiya v mashinostroenii. Spravochnik: v 2 t.* [Galvanic coatings in machine building. Reference book: in 2 volumes]. Ed. M. A. Shluger. Moscow: Mashinostroenie, 1985, vol. 1, 240 p.; vol. 2, 248 p.
5. Kireev S. Yu., Perelygin Yu. P., Yagnichenko N. V. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* [Electroplating and surface treatment]. 2011, Vol. XIX, no. 3, pp. 30–32.
6. Kostin N. A., Kublanovskiy V. S., Zabudovskiy V. A. *Impul'snyy elektroliz* [Impulse electrolysis]. Kiev: Nauk. Dumka, 1989, 168 p.
7. Fetter K. *Elektrokhimicheskaya kinetika* [Electrochemical kinetics]. Moscow: Khimiya, 1967, 856 p.
8. Kostin N. A., Kublanovskiy V. S. *Impul'snyy elektroliz spлавov* [Impulse electrolysis of alloys]. Kiev: Nauk. dumka, 1996, 207 p.
9. Kireev S. Yu., Tataeva S. N., Perelygin Yu. P. *K metodike opredeleniya vykhoda metalla po toku pri impul'snom rezhime elektroosazhdeniya VINITI* [Towards the method of determination of metal fall by current in the course of impulse mode electrodepositing of the All-Russian Institute of Scientific and Technical Information]. 2001, 6 p. Deposited in the All-Russian Institute of Scientific and Technical Information 19.07.2001, no. 1710-V2001.
10. Chandrasekar M. S. *Electrochimica Acta*. 2008, no. 53, pp. 3313–3322.

11. Berezin N. B., Sagdeev K. A., Mezhevich Zh. V. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerovskie proceedings]. 2004, vol. 5, no. 1, pp. 44–47

Киреев Сергей Юрьевич

кандидат технических наук, доцент,
кафедра химии, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: Sergey58_79@mail.ru

Kireev Sergey Yur'evich

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of chemistry,
Penza State University (40 Krasnaya
street, Penza, Russia)

Перельгин Юрий Петрович

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии, декан
естественнонаучного факультета,
Пензенский государственный
университет (Россия, г. Пенза,
ул. Красная, 40)

E-mail: pyp@pnzgu.ru

Perelygin Yuriy Petrovich

Doctor of engineering sciences, professor,
head of sub-department of chemistry,
dean of the Faculty of natural sciences,
Penza State University (40 Krasnaya
street, Penza, Russia)

Киреева Светлана Николаевна

кандидат технических наук, доцент,
кафедра химии, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: pyp@pnzgu.ru

Kireeva Svetlana Nikolaevna

Candidate of engineering sciences, associate
professor, sub-department of chemistry,
Penza State University (40 Krasnaya
street, Penza, Russia)

Власов Дмитрий Юрьевич

аспирант, Пензенский
государственный университет
(Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40)

E-mail: pyp@pnzgu.ru

Vlasov Dmitriy Yur'evich

Postgraduate student, Penza State
University (40 Krasnaya street, Penza,
Russia)

УДК 544.654.2

Киреев, С. Ю.

Электрохимическое осаждение цинка в потенциостатическом режиме импульсного электролиза из малотоксичного лактатного электролита / С. Ю. Киреев, Ю. П. Перельгин, С. Н. Киреева, Д. Ю. Власов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. – 2013. – № 4 (28). – С. 225–235.