

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(национальный исследовательский университет)»

Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

_____ Д.А. Винник

_____ 2020 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЦИНК-
КОБАЛЬТОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ

ЮУрГУ – 22.03.01.20220.003. ПЗ ВК НИР

Руководитель работы, доцент, к.х.н.

_____ С.В. Штин

_____ 2020 г.

Автор ВКР

студент группы П - 436

_____ А.А. Бачурин

_____ 2020 г.

Нормоконтролер, доцент, к.х.н.

_____ С.В. Штин

_____ 2020 г.

Челябинск 2020

РЕФЕРАТ

Бачурин А.А. Исследование процесса электроосаждения цинк-кобальтовых покрытий из сульфатных электролитов. – Челябинск: ЮУрГУ, П – 436, 2020. – 67 с., 83 ил., 8 табл., библи. сп. – 7 наим.

Данная работа посвящена исследованию влияния параметров электролиза на процесс электроосаждения цинк-кобальтовых покрытий из сульфатных электролитов. Целью исследования процессов электролиза было описание механизма осаждения цинк-кобальтовых покрытий, подбор режимов электролиза для получения качественных покрытий.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- 1) выполнен литературный обзор по исследуемой теме,
- 2) проведены опыты по электроосаждению цинк-кобальтовых покрытий,
- 3) изучено влияние факторов на электроосаждение покрытий: влияние плотности тока, температуры, перемешивания, и состава используемого электролита;
- 4) исследованы фазовый состав, микрорельеф поверхностей, размены зерен и скорость осаждения покрытий.

Область применения – полученные данные могут применяться в гальванотехнике для получения качественных покрытий.

Ключевые слова: электроосаждение, цинк-кобальтовое покрытие, покрытие, выход по току, скорость осаждения

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Получение и свойства покрытий на основе цинка и кобальта	7
1.2. . Факторы, влияющие на свойства цинк-кобальтовых покрытий	7
1.1.1. Влияние температуры.....	8
1.1.2. Влияние плотности тока.....	8
1.1.3. Влияние перемешивания электролита	8
1.3. Методы контроля покрытий	8
1.3.1. Определение толщины	8
1.3.2. Пористость покрытия	9
1.3.3. Блеск... ..	10
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1 Методика эксперимента	
2.1.1. Приготовление электролита для электроосаждения покрытий.....	11
2.1.2. Подготовка образцов.....	11
2.1.3. Установка для электроосаждения покрытий.....	11
2.1.4. Методика определения выхода по току покрытий.....	12
2.1.5. Исследование фазового состава электроосажденных покрытий ...	13
2.2. Обсуждение результатов	
2.2.1. Влияние плотности тока на свойства покрытий.....	14
2.2.2. Влияние перемешивания на состав покрытий	26
2.2.3. Влияние температуры на свойства покрытий	31
ВЫВОДЫ.	37

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	38
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.	39

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время покрытие электролитическими сплавами имеют широкое применение во-многих областях, таких как: машиностроение, приборостроение и так далее. Их использование обусловлено тем, что они обладают рядом преимуществ перед покрытиями чистых металлов. Благодаря данным сплавам покрытия могут приобретать различные свойства, такие как: высокая коррозионная стойкость в агрессивных средах, декоративные, антифрикционные, полупроводниковые, магнитные.

Особый интерес к сплавам цинка и кобальта, обусловлен тем, что данные сплавы обладают высокими декоративными свойствами, а также данные сплавы используются для упрочнения поверхности и увеличения коррозионной стойкости.

Целью данной работы является исследование параметров электролиза на процесс электроосаждения цинк-кобальтовых покрытий из сульфатных электролитов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Получение и свойства покрытий на основе цинка и кобальта.

Покрытия Zn-Co отличаются высокими декоративными свойствами. При содержании в сплаве 5–14% Co осадки получают блестящими непосредственно из ванн. Твердость покрытий сплавом цинка с 10-14 % Co составляет 3,3-3,4 ГПа и превосходит твердость покрытий не только чистого цинка, но и кобальтовых покрытий, что позволяет использовать электролитические сплавы Zn-Co для упрочнения поверхности. Увеличение коррозионной стойкости такого покрытия связывают с образованием на его поверхности оксида, содержащего отдельные атомы или ионы кобальта [1].

Наибольшее распространение для электроосаждения сплавов цинка получили сульфатные электролиты. Их достоинством является устойчивость: анионы сернокислых солей не восстанавливаются на катоде и не окисляются на аноде. Сульфатные электролиты менее токсичны и агрессивны, чем хлоридные и сульфаматные, обладают высокой электропроводностью, могут быть весьма концентрированными, так как сульфаты хорошо растворяются в воде [2].

Для осаждения цинк-кобальтовых покрытий используют электролит, содержащий (г/л): сульфат цинка 130-140, сульфат кобальта 110-120, борную кислоту 20-30, хлорид калия 10-15. Режим электролиза: температура 50 – 60 °С, плотность тока 1,0-1,5 А/дм², рН 4,0-5,0, аноды из сплава никель-кобальт. При рН более 5,0 коэрцитивная сила сплава падает, а магнитные свойства достигают максимума при температуре электролита 50 – 60 °С.

С увеличением соотношения цинк/кобальт в электролите от 1:1 до 5:1, содержание цинка в сплаве увеличивается от 5 до 40%. Из электролитов с меньшими концентрациями кобальта и цинка осаждаются покрытия с более выраженными значениями коэрцитивной силы, чем у более концентрированных.

С изменением катодной плотности тока от 1 до 4 А/дм² содержание никеля в сплаве кобальт-никель увеличивается [3].

1.2 Факторы, влияющие на свойства покрытий

К факторам влияющим на свойства покрытий можно отнести состав электролита, температуру электролита, перемешивание электролита, плотность тока.

Рассмотрим некоторые факторы в отдельности.

1.2.1 Влияние температуры

При повышении температуры электролита снижается поляризация для более благородного металла, и снижаются диффузионные ограничения для менее благородного металла. Это способствует образованию крупных кристаллов в осадке, увеличивает выход металла по току, приводит к уменьшению количества внедряющегося в покрытие водорода [4].

1.2.2 Влияние плотности тока

Повышение плотности тока в большинстве случаев способствует образованию мелкозернистого покрытия. Однако, повышать плотность тока не учитывая условия осаждения и параметры электролита нельзя, так как это приводит к образованию рыхлого осадка в виде дендритов, покрытие получается хрупким [5].

1.2.3 Влияние перемешивания электролита

Перемешивание часто применяют в электролитических ваннах для поддержания постоянной концентрации раствора у электродов и устранения концентрационной поляризации. Однако при перемешивании следует периодически фильтровать раствор для очистки его от загрязнений шламом.

Исследователями не было установлено однозначного влияния перемешивания на вид осадка. При перемешивании получаются как крупнозернистые, так и мелкозернистые осадки.

Перемешивание электролита осуществляют, используя мешалки, сжатый воздух, либо проводят циркуляцию электролита во всем объеме электролитической ванны [2, 5, 6].

1.3 Методы контроля покрытий

1.3.1 Определение толщины покрытий

Одним из важнейших признаков качества покрытий, является его толщина. Гост 9.302-88 устанавливает требования, предъявляемые к методам контроля толщины покрытий. Измерение толщины покрытия не может проводиться только одним способом, и соответственно одним прибором, из-за наличия множества комбинаций покрытий. При различных сочетаниях «покрытие-деталь» необходимо для измерения толщины покрытий выбирать наиболее подходящую аппаратуру и методику.

Методы контроля толщины покрытий по степени воздействия на объект подразделяют на две группы: разрушающие и неразрушающие.

Разрушающий метод контроля толщины делится на химический и физический. Химический вызывает нарушения только покрытия, а физический разрушает не только покрытие, но и само изделие.

К химическим методам относят: метод капли и струи, кулонометрический метод и метод стравливания.

Метод капли заключается в том, что каплю раствора наносят на поверхность покрытия из капельницы с внутренним диаметром капилляра 1,5 – 2,0 мм, выдерживают определенные промежутки времени, а затем насухо удаляют фильтровальной бумагой. Данную операцию повторяют до полного растворения покрытия.

1.3.2 Пористость покрытия

Пористость определяется суммарным объемом всех пустот в покрытии, как связанных, так и не связанных между собой.

ГОСТ 9.302—88 для определения пористости покрытий используются методы погружения, наложения паст и фильтровальной бумаги.

Метод погружения применяют для контроля пористости никелевых, медных, оловянных, хромовых, серебряных покрытий и покрытий сплавами олова на

стальных деталях. При контроле деталь погружают в раствор данного состава: калий железосинеродистый – 3 г/дм³; натрий хлористый – 10 г/дм³.

Метод наложения фильтровальной бумаги применяется для контроля пористости никелевых, хромовых и оловянных покрытий на стали, где конфигурация деталей позволяет наложение фильтровальной бумаги.

Метод наложения паст основан на химическом взаимодействии металла основы с реагентом, входящим в состав паст. При этом в местах пор образуются окрашенные соединения, наблюдаемые визуально. Метод применим для определения пористости гальванопокрытий на стали, алюминии, меди, цинке и их сплавах, на деталях любой конфигурации и размеров.

1.3.3 Блеск

Для оценки блеска наиболее часто используется коэффициент отражения, который представляет собой отношение общей интенсивности отраженного и диффузно-рассеянного света от поверхности образца к интенсивности такого же светового луча, отраженного от серебряного или алюминиевого зеркал.

Покрытия, имеющие разную отражательную способность, классифицированы по четкости отражения рисунка следующим образом:

матовое – отражение рисунка заметно только на ближней части образца;

зеркальные – четкость отражения рисунка соответствует изображению в зеркале;

блестящие – отражение рисунка четкое, но верхний конец отражения несколько размыт;

полублестящие – отражение рисунка нечеткое [7].

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика эксперимента

2.1.1 Приготовление электролита для электроосаждения покрытий

При исследовании электроосаждения цинк-кобальтовых покрытий использовались сульфатные электролиты.

Были приготовлены 5 электролитов.

Электролит № 1 был приготовлен на 0,5 литра.

Состав электролита: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,083 моль, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,083 моль, борная кислота – 10 грамм, KCl – 5 грамм.

Электролит № 2 был приготовлен на 0,5 литра.

Состав электролита: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,083 моль, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,083 моль, борная кислота – 10 грамм, KCl – 5 грамм, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ – 0,5 грамм, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ – 0,5 мл.

Электролит №3 был приготовлен на 1 литр.

Состав электролита : $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 моль, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 моль, борная кислота – 20 грамм, KCl – 5 грамм.

Электролит №4 был приготовлен на 1 литр

Состав электролита : $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 моль, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 моль, борная кислота – 20 грамм, KCl – 5 грамм, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 10 грамм.

Электролит №5 был приготовлен на 1 литр

Состав электролита : $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 моль, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 моль, борная кислота – 20 грамм, KCl – 5 грамм, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ – 10 грамм, $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$ – 1 грамм, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ – 1 мл.

2.1.2 Подготовка образцов

Покрyтия осаждали на образцы из латуни марки Л65. Перед осаждением образцы подвергались травлению в течение 60 с при $T = 20$ °С в растворе из фосфорной кислоты. Далее образцы промывались в дистиллированной воде. Катодами служили пластины из меди.

2.1.3 Установка для электроосаждения покрытий

Осаждение покрытий осуществляли электрохимическим методом в гальванической ванне постоянного тока из слабокислого сульфатного электролита.

Для электроосаждения использовали электролизёр (рис. 2.1.), состоящий из ванны 1 (стеклянный стакан), в которую наливают электролит, источника постоянного тока 4, двух никелевых анодов 2, погруженных в электролит с пластинкой из меди 3 (катод).

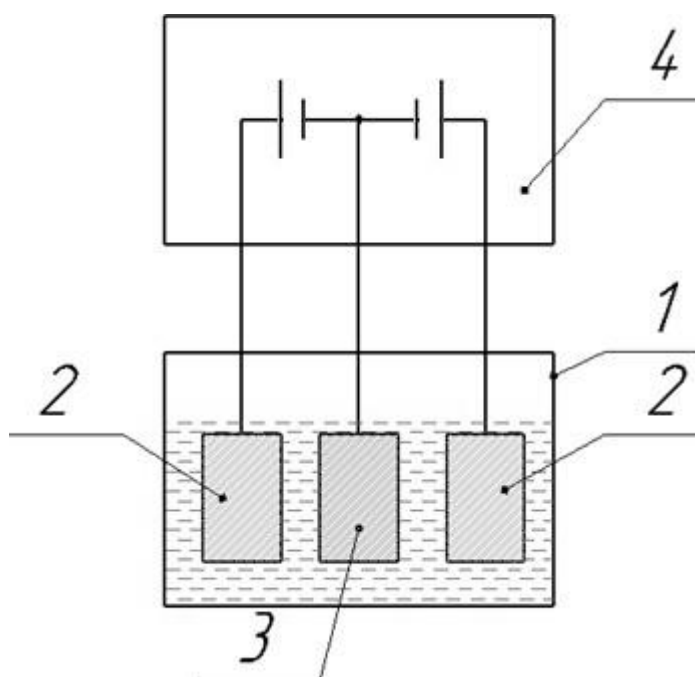


Рис. 2.1. Схема установки для электроосаждения:

1 – ванна; 2 – аноды; 3 – катод; 4 – источник постоянного тока;

2.1.4 Методика определения выхода по току покрытий

Выход по току рассчитывали по формуле:

$$\text{ВТ} = \frac{m^2 - m_1}{m_{\text{расч}}} \cdot 100\% = \frac{\Delta m}{m_{\text{расч}}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где m_1 – масса катода до нанесения покрытия;

m_2 – масса катода после нанесения покрытия;

$m_{\text{расч}}$ – масса осадка, теоретически рассчитанная по закону Фарадея.

Закон Фарадея:

$$m_{расч} = \frac{M \cdot It}{z \cdot F}, \quad (2.3)$$

где $m_{расч}$ – масса осаждаемого металла, г;

F – постоянная Фарадея, $F = 96487$, Кл;

M – молярная масса вещества, г/моль;

z – валентное число ионов вещества;

I – сила тока в цепи, А;

t – время электролиза, с.

Так как мы осаждали покрытие, то для расчетов требуется молярная масса двух веществ, которая называется эквивалентной молярной массой покрытия

$M_{спл}^{эКВ}$, и закон Фарадея будет записываться в виде:

$$m_{расч} = \frac{M_{спл}}{z} \cdot \frac{It}{F} = M_{спл}^{эКВ} \cdot \frac{It}{F}, \quad (2.4)$$

$$M_{спл}^{эКВ} = \frac{m_{спл}}{n_{спл}^{эКВ}} = \frac{m_{Co} + m_{Zn}}{M_{Co}^{эКВ} + M_{Zn}^{эКВ}} = \frac{m_{Co} \cdot \omega_{Co} + m_{Zn} \cdot \omega_{Zn}}{\omega_{Co} \cdot M_{Co}^{эКВ} + \omega_{Zn} \cdot M_{Zn}^{эКВ}}, \quad (2.5)$$

$$n_{спл}^{эКВ} = n_{спл} \cdot z = \frac{m_{спл}}{M_{спл}^{эКВ}}, \quad (2.6)$$

Преобразовав уравнение (2.5), получаем:

$$M_{спл}^{эКВ} = \frac{M_{Zn} \cdot M_{Co}}{\omega_{Zn} \cdot M_{Co}^{эКВ} + \omega_{Co} \cdot M_{Zn}^{эКВ}}, \quad (2.7)$$

где $M_{Zn}^{эКВ}$, $M_{Co}^{эКВ}$ – молярные эквиваленты цинка и кобальта, г/моль;

ω_{Zn} , ω_{Co} – массовые доли цинка и кобальта в покрытии.

2.1.5 Исследования химического состава электроосажденных покрытий

С использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL был исследован химический состав.

JEOL JSM-6460LV – сканирующий электронный микроскоп с компьютерным контролем, который позволяет проводить измерение размеров, ориентации, формы, а также с его помощью можно изучить морфологию поверхности образца.

Его низковакуумная модификация (LV) позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящим слоем.

2.2 Обсуждение результатов

Для электроосаждения цинк-кобальтовых покрытий в данной работе были использованы растворы на основе сульфатных солей цинка и кобальта с различными добавками.

При различных параметрах осаждения были проведены серии опытов. На основании проведенных опытов было установлено влияние параметров электролиза на процесс образования покрытий. Расчеты и результаты опытов представлены в приложении.

2.2.1 Влияние плотности тока на свойства покрытий

Для оценки влияния плотности тока на свойства покрытий, осажденных из электролитов, была проведена серия опытов, в которой использовались пять электролитов. Исходя из результатов экспериментов были построены графики зависимостей свойств покрытий от параметров электроосаждения.

Электролит №1

В данном электролите добавками были борная кислота и хлорид калия.

Рабочая плотность тока для данного электролита была подобрана из литературных данных. Таким образом, диапазон плотности тока был равен $0,5 - 3 \text{ А/дм}^2$. Их графика на рис. 2.2 видно, что выход тока по кобальту сначала незначительно увеличивается, а после плотности тока $i = 2 \text{ А/дм}^2$ начинает снижаться. Выход по току сплава и цинка, с увеличением плотности тока значительно снижается.

По графику на рис. 2.3. наблюдается, что скорости осаждения сплава и цинка с увеличением плотности тока уменьшаются. Скорость осаждения кобальта незначительно увеличивается, но после $i = 2 \text{ А/дм}^2$ мы наблюдаем снижение скорости осаждения.

Из графика на рис. 2.4 видно, что с увеличением плотности тока толщина осажденного покрытия снижается.

Для оценки влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий были сняты микрофотографии исследованных образцов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (рис. 2.5). При увеличении в 1000 раз, структура зерна не просматривается.

Электролит №2

В данном электролите к электролиту №1 были добавлены сахарин и бутиндиол-1,4. В результате был получен электролит нового состава.

Рабочая плотность тока для данного электролита была подобрана из литературных данных. Таким образом, диапазон плотности тока был равен 0,5 – 3 А/дм². Из графика рис. 2.6 видно, что выход по току кобальта с увеличением

плотности тока сначала незначительно увеличивается, а потом незначительно уменьшается. Выход по току сплава и цинка с увеличением плотности тока уменьшается.

По графику на рис. 2.7. наблюдаем, что при увеличении плотности тока скорость осаждения сплава, кобальта и цинка возрастают. Анализ графика на рис. 2.8. показал, что с увеличением плотности тока толщина покрытия увеличивается до $i=2 \text{ А/дм}^2$, а после наблюдается незначительное уменьшение.

Для оценки влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий были сняты микрофотографии исследованных образцов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (рис. 2.9). При увеличении в 1000 раз наблюдается незначительный рост зерна при увеличении плотности тока.

Электролит №3

В данном электролите добавками являлись борная кислота и хлорид калия. Рабочая плотность тока для данного электролита была подобрана из литературных данных. Таким образом, диапазон плотности тока был равен $0,5 - 3 \text{ А/дм}^2$.

Из графика на рис 2.10. видно, что при увеличении плотности тока, выход по току кобальта незначительно растет, а выход по току сплава и цинка незначительно уменьшается.

Анализируя график на рис 2.11. можно сделать вывод, что скорость осаждения сплава, кобальта и цинка с увеличением плотности тока увеличивается.

По графику на рис 2.12. можно сделать вывод, что толщина осажденного покрытия с увеличением плотности тока увеличивается.

Для оценки влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий были сняты микрофотографии исследованных образцов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (рис. 2.13). При

увеличении в 1000 раз структура зерна не просматривается до $i=2 \text{ А/дм}^2$, а после наблюдается мелкозернистая структура.

Электролит №4

В данном электролите к электролиту №3 была добавлена лимонная кислота. В результате был получен электролит нового состава. Рабочая плотность тока для данного электролита была подобрана из литературных данных. Таким образом, диапазон плотности тока был равен $0,5 - 3 \text{ А/дм}^2$. Из графика на рис. 2.14. видно, что выход по току кобальта при увеличении плотности тока практически не изменяется. Выход по току сплава и цинка с увеличением плотности тока уменьшается до $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$, а затем наблюдается рост.

По графику на рис. 2.15. видно, что скорость осаждения кобальта с увеличением плотности тока увеличивается незначительно. Скорость осаждения сплава и цинка растет достаточно значительно.

Анализ графика на рис. 2.16 показал, что толщина осажденного покрытия с увеличением плотности тока увеличивается.

Для оценки влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий были сняты микрофотографии исследованных образцов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (рис. 2.17). При увеличении в 1000 раз мы имеем мелкозернистую структуру.

Электролит №5

В данном электролите к электролиту №4 были добавлены сахарин и бутиндиол-1,4. В результате был получен электролит нового состава.

Рабочая плотность тока для данного электролита была подобрана из литературных данных. Таким образом, диапазон плотности тока был равен 0,5 – 3 А/дм².

По графику из рис. 2.18. видно, что при увеличении плотности тока выход по току растет и для сплава, и для кобальта, и цинка.

Из графика на рис. 2.19. видно, что при увеличении плотности тока скорость осаждения кобальта растет незначительно, а для сплава и цинка наблюдается значительный рост скорости осаждения.

По графику на рис. 2.20. наблюдается рост толщины осажденного покрытия при увеличении плотности тока.

Для оценки влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий были сняты микрофотографии исследованных образцов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (рис. 2.21). При увеличении в 1000 раз покрытие имеет мелкозернистую структуру.

Проведем сравнение используемых электролитов на скорости осаждения цинка, кобальта и сплава.

Проанализировав графики рис. 2.21 – 2.23, можно сделать вывод, что наибольшей скоростью осаждения кобальта, цинка и сплава обладают образцы, осажденные в электролите №5, а наименьшей в электролите №1.

2.2.2 Влияние перемешивания на состав покрытий

Для поддержания постоянной концентрации раствора у электродов и устранения концентрационной поляризации часто применяют перемешивание электролита.

Для оценки влияния перемешивания на свойства покрытий образцов, осажденных из электролитов, была проведена серия опытов, в которой использовался электролит №1. Исходя из результатов экспериментов были построены графики зависимостей свойств покрытий от параметров электроосаждения. Для определения влияния перемешивания были использованы данные опытов с электролитом №1 при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ и $i = 0,5 - 3,0 \text{ А/дм}^2$, с перемешиванием и без перемешивания (Приложение 1).

С данными по выходу тока, скорости осаждения никеля, цинка, покрытия, а также микрофотографиям поверхности образцов, осажденных в электролите №1 без перемешивания, можно ознакомиться на рис. 2.2–2.5.

Электролит №1

В данном электролите добавками являлись борная кислота и хлорид калия. Рабочая плотность тока для данного электролита была подобрана из

литературных данных. Таким образом, диапазон плотности тока был равен 0,5 – 3 А/дм².

Из графика на рис. 2.24. можно заметить ,что выход по току кобальта незначительно увеличивается. Выход по току сплава и цинка увеличивается вплоть до $i=2,5$ А/дм², а после идет на уменьшение.

По графику на рис. 2.25. видно, что с увеличением плотности тока , скорость осаждения кобальта увеличивается незначительно. Скорость осаждения сплава и цинка увеличивается.

Из графика на рис. 2.26 ,можно сделать вывод, что с увеличением плотности тока толщина осажденного покрытия увеличивается.

Для оценки влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий были сняты микрофотографии исследованных образцов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (рис. 2.21). При увеличении в 1000 раз наблюдается рост зерна.

Далее сравниваем по данным рис. 2.2-2.5 и 2.24-2.27 скорости осаждения цинка, кобальта и сплава с перемешиванием и без перемешивания.

По графику из рис. 2.28. видно, что для цинка перемешивание сначала понизило скорость осаждения, потом, начиная с $i= 1,5$ А/дм² , скорость начала резко увеличиваться.

Из графика на рис. 2.29. можно сделать вывод, что для кобальта перемешивание до $i= 2,5$ А/дм² сначала понизило скорость, а в промежутках от 2,5-3 А/дм² наблюдается увеличение скорости осаждения.

Из рис. 2.30 можно заметить ,что для сплава перемешивание сначала понизило скорость осаждения, а начиная с $i = 1,5$ А/дм² наблюдается рост скорости осаждения.

По графику на рис. 2.31. видно, что перемешивание сначала не влияет на выход по току цинка, а начиная с $i = 1 \text{ А/дм}^2$ наблюдается рост выхода по току.

Из рис. 2.32. можно заметить, что перемешивание до $i = 2,5 \text{ А/дм}^2$ понижает выход по току, в промежутке от $2,5\text{-}3 \text{ А/дм}^2$ наблюдается рост

2.2.3. Влияние температуры на свойства покрытия

Для оценки влияния температуры на свойства покрытий, осажденных из электролитов, была проведена серия опытов, в которой использовались электролиты №1 и №3 (Приложение 1). Исходя из результатов экспериментов были построены графики зависимостей свойств покрытий от параметров электроосаждения.

Электролит №1

В данном электролите добавками были борная кислота и хлорид калия.

Рабочая плотность тока для данного электролита была подобрана из литературных данных. Таким образом, плотность тока $i = 0,36 \text{ А/дм}^2$.

По графику на рис. 2.33. видно, что выход по току падает для сплава, кобальта, цинка до температуры равной 50°C , а выше 50°C выход по току начинает увеличиваться.

Из графика на рис. 2.34. видно, что скорость осаждения падает для сплава, кобальта, цинка до температуры равной 50°C , а выше 50°C скорость осаждения начинает увеличиваться.

Из рис. 2.35. можно сделать вывод, что толщина осажденного покрытия падает для сплава, кобальта, цинка до температуры равной 50 покрытия увеличиваться.

, а выше 50 толщина/

Из графика на рис. 2.36 можно сделать вывод, что содержания цинка с увеличение температуры снижается, а содержания кобальта увеличивается.

Оценим влиянием температуры электролита на микрорельеф поверхности осажденных образцов посредством анализа микрофотографий исследованных покрытий.

Электролит №3

В данном электролите добавками являлись борная кислота и хлорид калия.

Рабочая плотность тока для данного электролита была подобрана из литературных данных. Таким образом, плотность тока $i = 0,36 \text{ А/дм}^2$

По графикам на рис. 2.38-2.40 видно, что и скорость осаждения, и выход по току, а также толщина имеют тенденцию снижения до 60 С, а после 60 С наблюдается рост.

Из рис. 2.41. можно сделать вывод, что при увеличении температуры содержания цинка снижается, а кобальта увеличивается.

Оценим влиянием температуры электролита на микрорельеф поверхности осажденных образцов посредством анализа микрофотографий исследованных покрытий. При увеличении в 1000 раз структура зерна не просматривается.

Выводы

1. Проведено исследование влияние перемешивания, плотности тока, температуры на процесс электроосаждения цинк-кобальтовых покрытий из сульфатных электролитов с различными добавками.
2. Установлено, что при осаждении цинк- кобальтовых покрытий во всем интервале плотностей тока наблюдается аномальное соосаждение цинка и кобальта , то есть скорость осаждения цинка во всех опытах выше, чем скорость осаждения кобальта
3. Опыт с перемешивание электролита показал, что перемешивание сложным образом влияет на скорости осаждения компонентов сплава, скорость осаждения цинка повышается начиная с плотности тока $\sim 1,5 \dots$, а скорость осаждения никеля почти во всем интервале i становится ниже. Такая же зависимость наблюдается для выхода по току.
4. Изучение влияние температуры электролита на электроосаждение показала, что скорость осаждения покрытия уменьшается с ростом температуры до 50 , а далее до 80 наблюдается увеличение. С увеличение температуры доля кобальта возрастает, а цинка снижается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антипов К.Ф. Справочник технолога машиностроителя: справочник в 2-х томах / под ред. В.М. Кована, – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1963. – Т. 1. – 887с.
2. Кудрявцев, Н.Т. Электролитическое покрытие металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
3. Ваграмян, А.Т. Электроосаждение металлов. / А.Т. Ваграмян. – М.: АН СССР, 1950. – 194 с.
4. Гусев, М.С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоцентрированных кислых электролитов.: дис. ... канд. хим. наук / М.С. Гусев. – Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. – 56 с.
5. Кудрявцев, Н.Т. Электроосаждение сплавами / Н.Т. Кудрявцев – М.: Машиностроение, 1970. – 216 с.
6. Кудрявцев, Н.Т. Электролитическое покрытие сплавами для защиты стальных изделий от коррозии / Н.Т. Кудрявцев, К.М. Тюнина, С.М. Фигнер // Журнал прикладной химии. – 1962. – №5. – С. 1035-1043.
7. Ковенский, В.В. Металловедение покрытий / В.В. Ковенский – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 296 с.