

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА-СУСПЕНЗИИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ И СООСАЖДАЕМОСТЬ ИХ С МЕТАЛЛОМ МАТРИЦЫ

*Казанский государственный медицинский институт,
ул. Бутлерова, 49, г. Казань, 420012, Россия*

Изменение кислотности оксидных композиционных покрытий (ОКП) при получении композиционных электрохимических покрытий (КЭП) может существенно влиять на поверхностные свойства частиц дисперсной фазы (ДФ). Так, моделирование рН ОКП в сульфатном электролите-суспензии (ЭС) цинкования с Al_2O_3 приводит к увеличению отрицательной величины ξ -потенциала частиц до значений, соответствующих ξ -потенциалам частиц в фоновом электролите [1]. Это свидетельствует о слабой связи ионов Zn^{2+} с поверхностью Al_2O_3 и связывании их с ионами гидроксила. Согласно [2] адсорбированные катионы не заменяют гидратной оболочки частицы. В этом случае заряд поверхности и адсорбция катионов не будет зависеть от концентрации электролита. Поэтому при осаждении КЭП частица, попадая в приэлектродную зону, легко теряет ионы Zn^{2+} и обогащает ОКП гидроксидом цинка. Это предположение подтверждается микроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями покрытий, полученных из сульфатного электролита [3]. На поверхности осадка в присутствии Al_2O_3 имеется губка, а на дифрактограммах – рефлексы, принадлежащие $Zn(OH)_2$ с интенсивностью до 70%; включения частиц не обнаружено.

В аммиакатном электролите цинкования адсорбции катионов на поверхности частиц Al_2O_3 и TiO_2 не обнаружено независимо от рН электролита. В то же время изменение ξ -потенциала частиц Al_2O_3 в электролите никелирования при росте рН свидетельствует об увеличении адсорбции ионов Ni^{2+} , а это, в свою очередь, благоприятствует включению и зарастанию ДФ в осадок. Данные по возрастанию адсорбции ионов Ni^{2+} с увеличением рН находятся в согласии с исследованиями [4].

Поведение TiO_2 в сульфатном и трилонатном электролитах цинкования сходно с Al_2O_3 , однако при повышении рН склонность к десорбции катионов с поверхности TiO_2 меньше. Наличие более прочной связи адсорбированных катионов с поверхностью TiO_2 подтверждается фактом образования КЭП из данных электролитов. Моделирование рН ОКП в этплениаминовом электролите также приводит к уменьшению ξ -потенциала частиц TiO_2 . Образование КЭП имеет место, видимо, вследствие только частичной десорбции комплексных катионов с поверхности ДФ. И, наконец, в электролите никелирования адсорбционные явления на частицах TiO_2 мало зависят от кислотности среды, и для включения и зарастивания частиц не создается особых затруднений при подщелачивании рН [1, с. 90].

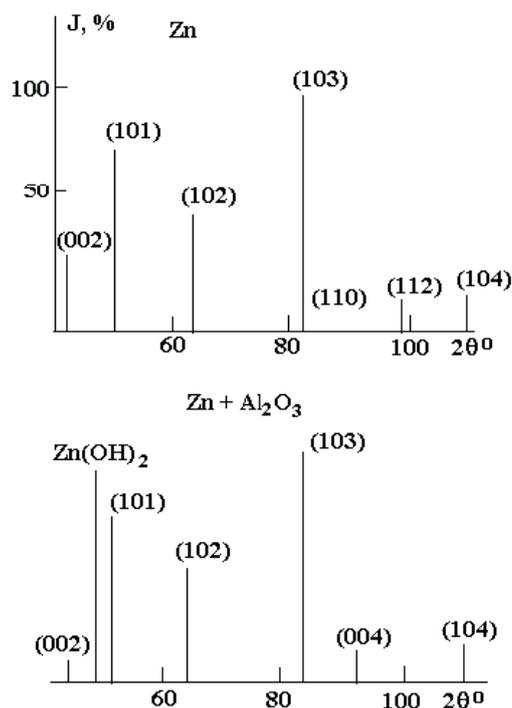
Во всех рассматриваемых электролитах (кроме сульфатного электролита цинкования) при увеличении рН ЭС наблюдается возрастание адсорбируемости электроположительных ионов поверхностью Cr_2O_3 . Вероятно, что в случае проводящих частиц адсорбционные эффекты не являются доминирующими. Тем не менее, способствуют адгезии частиц к катоду и облегчают их зарастивание вследствие разряда адсорбированных катионов на поверхности самих частиц.

В заключение остановимся на влиянии оксидов на рН модельных электролитов. В реальных растворах его практически нет, однако в пределах ОКП это влияние может заметно проявиться, например, увеличивая гидроксиобразование. Так, в водных суспензиях в зависимости от природы вводимой ДФ наблюдается подщелачивание в различной степени (см. таблицу).

Возрастание рН воды на величину около 3 единиц рН после введения Al_2O_3 может свидетельствовать о значительной адсорбции ионов H_3O^+ , а высокий отрицательный заряд частиц [3] можно объяснить недостатком протонов для его компенсации и ориентацией диполей адсорбированной воды отрицательным концом к границе скольжения. Кроме того, гидролиз поверхностных слоев и диссоциация имеющегося на поверхности гидроксида алюминия с образованием ионов AlO_2^- – должны также увеличивать отрицательный заряд поверхности и адсорбируемости протона.

Изменение кислотности модельных электролитов после введения ДФ ($C = 50$ г/л) различной природы, фракция 0,5 – 5 мкм

| Электролит | исх. pH | pH с Al_2O_3 | pH с Cr_2O_3 | pH с TiO_2 |
|------------------------|---------|----------------|----------------|--------------|
| H_2O | 6,7 | 9,4 | 7,2 | 7,3 |
| Na_2SO_4 | 6,7 | 7,8 | 7,7 | 7,1 |
| $ZnSO_4+Na_2SO_4$ | 5,9 | 6,8 | 6,0 | 5,15 |
| $Na_2SO_4+ЭТДА$ | 10,8 | 10,8 | 10,5 | 10,0 |
| $ZnSO_4+Na_2SO_4+ЭТДА$ | 5,5 | 7,3 | 6,15 | 6,6 |
| Na_2SO_4+En | 11 | 10,7 | 10,8 | 10,5 |
| $ZnSO_4+Na_2SO_4+En$ | 8,0 | 8,1 | 8,0 | 8,0 |
| NH_4Cl | 5,7 | 8,6 | 6,8 | 7,1 |
| $ZnO+NH_4Cl$ | 6,8 | 7,8 | 7,2 | 6,6 |
| $NiSO_4+NiCl_2$ | 6,0 | 7,5 | 6,7 | 5,5 |



Аналогично ведет себя в воде TiO_2 , но сдвиг pH составляет всего одну единицу, а оксид хрома заряжается положительно. По возрастанию адсорбируемости протона исследованные оксиды можно расположить в ряд: $Al_2O_3 > Cr_2O_3 > TiO_2$. Поэтому можно считать, что повышенное сродство поверхности Al_2O_3 к протону приводит к локализации ионов Zn^{2+} на внешней стороне гидратной оболочки частиц. Подобное ослабление связи катионов цинка с поверхностью ДФ облегчает гидроксиобразование в сульфатном и аммиакатном электролитах при внедрении частиц Al_2O_3 в ОКП, способствующих его дополнительному подщелачиванию, что отмечено при соосаждении никеля с Al_2O_3 [5]. В результате на дифрактограммах цинковых покрытий, полученных из аммиакатного и сульфатного электролитов в присутствии Al_2O_3 , появляются новые рефлексы относительной интенсивностью до 90% (см. рисунок). Эти рефлексы относятся к $Zn(OH)_2$, включившемуся в осадок. Таким образом, поверхностные и адсорбционные свойства ДФ, даже при отсутствии включения частиц в покрытия, могут существенно влиять на структуру и свойства осаждаемых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давлиев М.М., Абдуллин И.А., Головин В.А. Поверхностные свойства некоторых оксидов и их соосаждение с цинком и никелем. Деп. рукопись (г. Черкассы). 1985. № 495 XII=85Д.
2. Кокарев Г.А., Колесников В.А. Адсорбция и точки нулевого заряда оксидов в водных растворах электролитов // Некоторые проблемы современной электрохимии // Тр. МХТИ. 1981. Вып. 117. С. 18–32.
3. Давлиев М.М., Абдуллин И.А., Головин В.А., Сайфуллин Р.С. Роль поверхностных свойств дисперсной фазы в процессе формирования композиционных электрохимических покрытий с матрицей из цинка // Прикладная электрохимия, Казань, 1986. С. 117–121.
4. White G., Foster J. Study of Particle-Cathode Aghesion during the Formation of Electrodeposited Composite Coatings-Trans // Inst. Metal Finish. 1978. V. 56. № 2. P. 92–96.
5. Сайфуллин Р.С., Надеева Ф.И. Электрохимическое и динамическое действие твердых частиц на электродную поверхность при электроосаждении никеля // Защита металлов. 1975. Т. 11. № 3. С. 375–377.

Поступила 09.10.2000

Summary

It is shown that conversion of one electrolyte to another in production of compositioned electrochemical is accompanied by reorganization of superficial loyers of particles, similar phenomenon being observed under pH change of pericatcodic space in corecipitation of the second phase particles with marix metals.