

## ТРАДИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ЦИНКОВАНИЯ И СТРУКТУРА ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

Казанский государственный технологический университет,  
ул. К. Маркса, 68, г., Казань, 420015, Россия

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

Многообразие известных электролитов цинкования не случайно. Обобщение их свойств и условий получения давно проведено Н. Т. Кудрявцевым [1], однако анализ кристаллографической структуры покрытий не проведен (исключая пионерскую монографию С. М. Кочергина [2]). Отдельные сведения о рентгеноструктурном анализе осадков цинка также не обобщались, в том числе в последних монографиях [3]. Этому и посвящено настоящее сообщение.

В работе осаждение цинка проводилось из традиционных электролитов, составы которых указаны в монографии [1] под номерами, которые мы повторяем, а также из электролитов аналогичных составов, но с коррективами по некоторым компонентам, указанными ниже.

Начиная с кислых электролитов цинкования ([1], № IV-3,1, без добавки декстрина) следует заметить, что естественные примеси изменяют структуру гальванопокрытий, приводя к поликристалличности [4] (сумма относительных значений индексов граней при  $30^\circ < 2\theta < 100^\circ$ ) ( $\sum I_{hkl}$ )  $\approx 300\%$  (рис. 1,а), хотя для очищенных компонентов электролита ([1], № IV-3,1, без добавки декстрина) ( $\sum I_{hkl}$ )  $\geq 100\%$  (рис. 1,б) (ориентация зерен кристаллов плоскостью основания [002]). В присутствии декстрина ([1], № IV-3,1) текстурирование наблюдается по плоскости [110] (рис. 1,в), поликристалличность близка к 109%, хотя добавка камфары ( $3,3 \cdot 10^{-3}$  М) к последнему составу приводит к поликристалличности 313% (рис. 1,г).

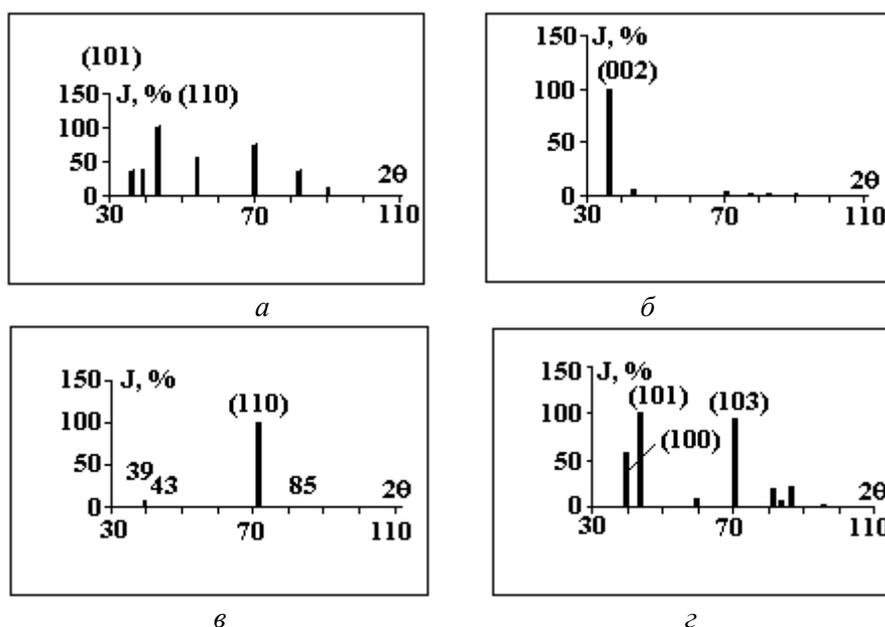


Рис. 1. РСА-спектры цинка, осажденного из кислых электролитов:

а – неочищенный; б – очищенный; в – очищенный с декстрином; г – с декстрином и камфарой

Вероятно, неслучайно, что добавка этого ПАВ (декстрина) в пирофосфатных электролитах при близкой поликристалличности покрытий ( $\Sigma I_{hkl}$ ) = 285% для электролита ([1], № IV-9,1 без добавки) (рис. 2,*а*) и ( $\Sigma I_{hkl}$ ) = 264% (рис.2,*б*) для электролита с добавкой ([1], № IV-9,1) приводит к максимальной интенсивности отражения к плоскости [112],  $2\theta \approx 82^\circ$ , вместо плоскости [101],  $2\theta \approx 43^\circ$  (в обоих случаях степень текстурирования относится к среднеслабой [5]). В [5] приводится шкала интенсивности откликов граней для рентгенограмм. Подобным образом, по нашему мнению, можно оценивать текстурирование осадков как понятий, связанных между собой.

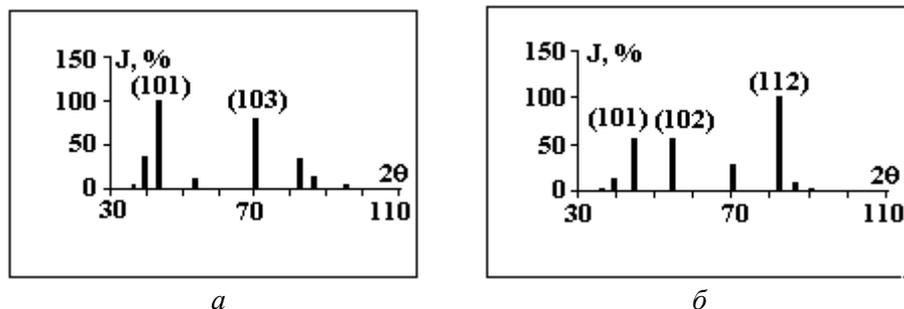


Рис. 2. РСА-спектры цинка, осажденного из пирофосфатных электролитов: *а* – без добавки; *б* – с декстрином

Если вышеотмеченные различия в структуре цинковых покрытий, полученных из кислых электролитов, можно объяснить различными условиями формирования центров кристаллизации, связанных с адсорбцией гидратированных макромолекул декстрина или отдельных сегментов их – эффект ленгмюровского выжимания гидрофобных радикалов спиртов, кислот и т.п. [6], то для пирофосфатного электролита следует упомянуть о роли координативной адсорбции лигандов  $[Zn(P_2O_7)_2]^{6-}$  [7] в формировании структуры зерен поликристаллического осадка.

Переходя к аммиакатным электролитам, которые являются, вероятно, наиболее распространенными наряду со щелочными и цинкатными, необходимо учитывать и адсорбируемость лигандов, и роль других адсорбатов. Эти электролиты разнообразны из-за специальных органических добавок (клей столярный, моноэтаноламин, полиэтиленполиамин, уротропин, ликонда и др.) В традиционном электролите ([1], № IV-11,5) осадки поликристалличны, с доминирующим рефлексом отражения плоскости [102] (рис. 3,*а*). Добавки к ([1], № IV-11,5) клея столярного, ликонды и других ПАОВ слабо усиливают текстурирование этой оси в сравнении с осадком, полученным из электролита без добавки, максимум отражения приходится на плоскость [101] (при интенсивности рефлексов от плоскостей [103], [110] в 70%) (рис. 3,*б*).

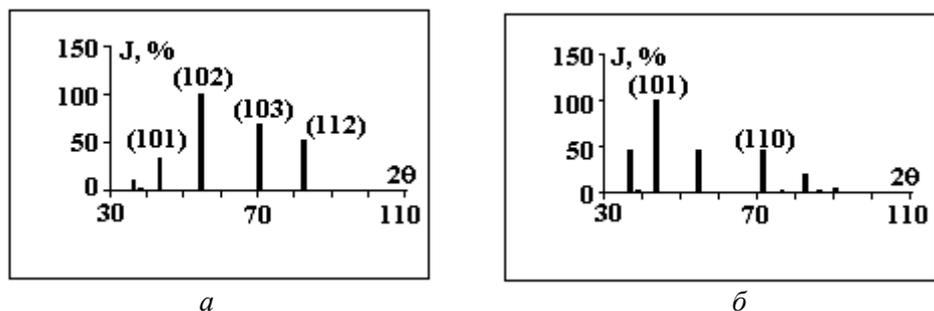


Рис. 3. РСА-спектры цинка, осажденного из аммиакатных электролитов: *а* – без добавки; *б* – с клеем столярным

В отличие от аммиакатных электролитов цинкатные представляются более однообразными по составу реагирующих комплексов, природе адсорбата и прочности комплекса. С другой стороны, поликристалличность осадков из электролита без специальных органических добавок ([1], № IV-7,3) близка к традиционному сульфатному (кислому) электролиту (рис. 4,*а*) при меньшей общей поликристалличности. Введение добавок ПЭПА, ЛВ, НБЦ однозначно меняет структуру покрытий (поликристалличность уменьшается, степень текстурирования возрастает до 50–60%) (рис. 4,*б*).

Этилендиаминовые электролиты цинкования с рекомендованной добавкой клея столярного [8] заметно уменьшают степень поликристалличности [9] получаемых осадков (рис. 5,*а*). Текстурирование также несколько увеличивается (рис. 5,*б*).

Количественные показатели структуры цинковых покрытий

Электролиты	Степень поли- кристалличности $\Sigma I_{hkl}$	Основные рефлексы по убыванию $I^{отн} \geq 33\%$	Относительная ин- тенсивность ведущих рефлексов, $I^{отн}, \%$	Степень текстурирования $I_{max}/\Sigma I_{hkl}^*$ 100%
Сернокислый неочищенный	350	(101), (102), (110)	100, 75, 56	28, 21, 16
Сернокислый очищенный	114	(002)		87, 72
Сернокислый № IV-3,1,	109	(110)		90, 91
Сернокислый + камфара	313	(101), (103), (100)	100, 95, 58	31, 95; 30,
Пирофосфатный	285	(101), (103), (100)	100, 79, 37	35, 09
Пирофосфатный № IV-9,1	264	(112), (101), (102)	100, 56, 55	37,88
Аммиакатный № IV-11,5	271	(102), (103), (112), (101)	100, 70, 53, 34	36,90
Аммиакатный + клей столярный	272	(101), (110), (100), (002)	100, 47, 45, 45	36,76
Цинкатный № IV-7,3	231	(101)		43,29
Цинкатный с добавкой НБЦ	284	(101), (110), (100)	100, 55, 43	35,21
Этилендиаминовый	296	(112), (101), (103)	100, 80, 65	33,78
Этилендиаминовый + клей столярный	199	(101)		50,25

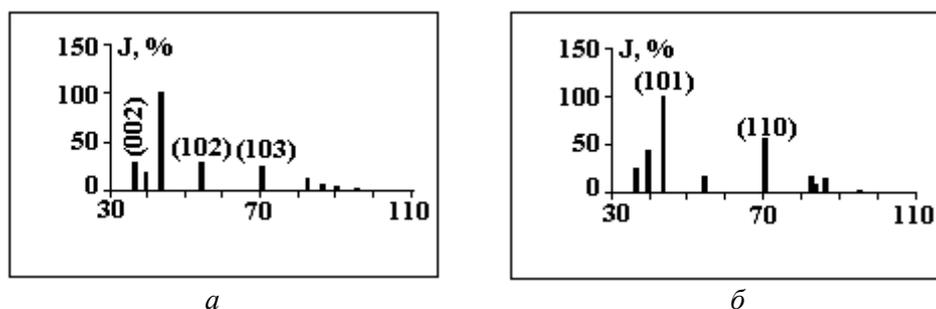


Рис. 4. РСА-спектры цинка, осажденного из цинкатыных электролитов: а – без добавки; б – с НБЦ

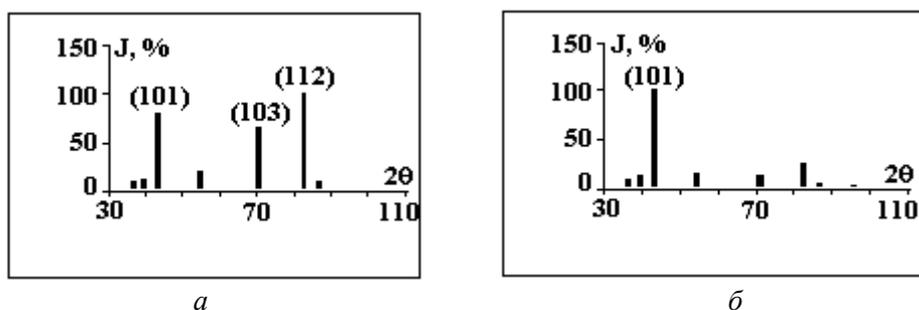


Рис. 5. РСА-спектры цинка, осажденного из этилендиаминовых электролитов: а – без добавки; б – со столярным клеем

Обсуждаемые данные, представленные в виде рентгеноструктурных спектров, сведены в таблицу, преимущества которой в компактности, а недостаток – потеря информации о рефлексах граней кристалла, интенсивность которых средняя и ниже средней [5]. Порядок электролитов, указанный в таблице, соответствует очередности их упоминания в тексте.

В принципе, расположение (ряд) стандартных электролитов цинкования по степени поликристалличности не противоречит подобному ряду Начинова [10] по рассеивающей способности. По нашему мнению, это не исключает изменение адсорбируемости лигандов, попытка учета которой уже предпринималась [11], и адсорбируемости органических добавок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М., 1979.
2. Кочергин С.М. Текстура электроосажденных металлов. М., 1960.
3. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов М., 1997.
4. Кривцова Е.С., Головин В.А. // Всероссийская конференция молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов, 25–26 июня 1997. Тезисы докладов.
5. Шишаков Н.А. Основные понятия структурного анализа. М., 1961.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхности М., 1979.
7. Гудин Н.В. // Труды Казанского химико-технологического института имени С.М. Кирова. Вып. 36. Казань, 1967.
8. Абдуллин И.А. Дис. ...докт. тех. наук. М., 1990.
9. Исаева Н.Ю., Абдуллин И.А., Головин В.А. // Прикладная электрохимия 1990. .
10. Начинов Г.Н., Кудрявцев Н.Т. // Итоги науки и техники. Электрохимия. 1979. Т. 15.
11. Варгальюк В.Ф., Лошкарёв Ю.М., Иванко В.С. // Электрохимия. 1979. Т. 15. №12.

Поступила 27.06.02

## Summary

Crystallographical structure of the zinc galvanocovers obtained from unpoisonous electrolytes was analysed. The texture formation and polycrystal structure of precipitations was demonstrated to depend on the electrolyte adsorptive components, namely on both, ligands in terms of electrolyte composition and additions used in traditional compositions. This dependence is attributable to differing conditions between metal discharging and metal crystallization. The order of the standard zinc plating electrolytes across crystallization degree is not in contradiction with those across scattering ability. The data on x-ray examination reported before in terms of the x-ray spectrums have been summarized in table.