

УДК 621.35

*А. О. МАЙЗЕЛІС, В. М. АРТЕМЕНКО, А. І. ЛЮБІМОВ***ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ ЦИНК-НІКЕЛЬ, ОСАДЖЕНИХ ПРИ НАДГРАНИЧНИХ ГУСТИНАХ СТРУМУ**

Методом анодної вольтамперометрії досліджено фазовий склад сплаву цинк-нікель, осадженого з низько концентрованого слабколужного полілігандного аміакатно-гліцинатного електроліту. Виявлено, що в покриттях, які отримані в умовах потенціодинамічного і потенціостатичного осадження при надграничних густинах струму (при потенціалах більш негативних за $-1,4$ В), значно збільшується вклад фази, збагаченої нікелем. З ростом товщини плівок сплаву спостерігається деякий зріст вмісту фаз при потенціалах початку катодної гілки вольтамперних залежностей і більш суттєвий – при потенціалі начала граничного струму. Покриття, осаджені при $-1,45$ В, містять менше 2 % фази, збагаченої цинком.

Ключові слова: цинк-нікель, фазовий склад, анодна вольтамперометрія, гранична густина струму, аміакатно-гліцинатний електроліт.

Методом анодної вольтамперометрии исследован фазовый состав сплава цинк-никель, осаждаемого из низкоконцентрированного слабощелочного полилигандного аммиакатно-глицинатного электролита. Выявлено, что в покрытиях, полученных в условиях потенциодинамического и потенциостатического осаждения при плотностях тока выше предельной (при потенциалах отрицательнее $-1,4$ В), значительно увеличивается вклад фазы, обогащенной никелем. С ростом толщины пленок сплава наблюдается некоторый рост содержания фаз при потенциалах начала катодной ветви вольтамперных зависимостей и более существенный – при потенциале начала предельного тока. Покрытие, осадженное при $-1,45$ В, содержит менее 2 % фазы, обогащенной цинком.

Ключевые слова: цинк-никель, фазовый состав, анодная вольтамперометрия, предельная плотность тока, аммиакатно-глицинатный электролит.

Phase composition of zinc-nickel alloy electrodeposited from a low-concentrated weakly alkaline polyligand ammonia-glycinate electrolyte is studied. Alloy coatings of different thicknesses were obtained under cyclic voltamperometry (CVA) by scanning the potential to a given potential border in the cathode direction, and also with a potential delay at the cathode branch and in potentiostatic conditions. The phase composition of the alloys was determined by the method of anodic voltammetry in the same electrolyte. It was found that under conditions of CVA (when thin layers of the alloy were deposited), phases enriched with nickel appear at scanning potentials below -1.5 V. As the thickness of the films electrodeposited at the potential delay at the beginning of the cathodic branch of the CVA increases, a certain increase in the content of these phases is observed. At the over-limited current densities, which correspond to potential values below 1.3 V, the contribution of the phase enriched with nickel increases significantly. With increasing thickness of the alloy films, a certain increase in the phase content at the potentials of the onset of the cathode branch of the current-voltage dependences is observed, and a more significant one at the potential of the beginning of the limiting current. The coating deposited at -1.45 V contains less than 2 % of the phase enriched with zinc.

Keywords: zinc-nickel, phase composition, anodic voltammetry, limited current density, ammonia-glycinate electrolyte.

Вступ. Одним з найбільш розповсюджених електролітичних сплавів на основі нікелю є сплав цинк-нікель. Цинк-нікелеві покриття застосовують в якості покриттів з високими захисними властивостями, як підшар на сталевих деталях перед нанесенням хром-нікелевих покриттів, для нанесення на відповідальні деталі замість кадмієвих і на високоміцні сталі при дотриманні спеціальних вимог до механічних властивостей. Покриття сплавом Ni-Zn («чорний нікель»), який крім металевих складових містить гідроксиди і сульфід, застосовують для збільшення здатності поверхні до поглинання світла в оптичній промисловості.

При включенні у шар цинку нікель змінює його структуру [1]. Більшість фізичних і хімічних властивостей гальванічних покриттів є структурно чутливими. Найважливішим параметром структури, що визначає основні функціональні властивості сплавів, є фазовий склад. Так, покриття із Zn-Ni сплавів, які містять, як правило, 8 – 17 % Ni та складаються лише з

γ -фази, мають найкращий баланс між бар'єрними й анодними властивостями: залишаючись анодними стосовно сталевих виробів у корозійних середовищах, характеризуються більш високою корозійною стійкістю, ніж цинкові. Найбільш корозійностійкими виявилися покриття сплавом, що містять 25 – 28 % нікелю. Однак вони мають стаціонарний потенціал на 400 мВ позитивні ший за цинк, тобто є катодними по відношенню до вуглецевої сталі.

Структурні характеристики гальванічних покриттів сплавами (фазовий склад, текстура, форма і розмір кристалітів, дефектність кристалічної ґратки тощо) залежать від багатьох факторів, які пов'язані з кількісним вмістом компонентів у сплавах, і визначаються складом робочих електролітів, природою основи й умовами проведення осадження (значеннями густини струму і потенціалу, температурою електроліту, режимом перемішування). Для осадження цинк-нікелевих покриттів в промисловості використовують аміакатний електроліт [2 – 4], в сульфатний електроліт

пропонують вводити гліцин [5], який у складі полілігандного електроліту застосовують і у лужному середовищі [6]. Для осадження сплаву використовують також низько концентровані електроліти [7].

Мета роботи – виявити фазовий склад сплаву цинк-нікель, що осаджують з низько концентрованого слабколужного полілігандного аміакатно-гліцинатного електроліту [8, 9] в умовах надграничних густин струму.

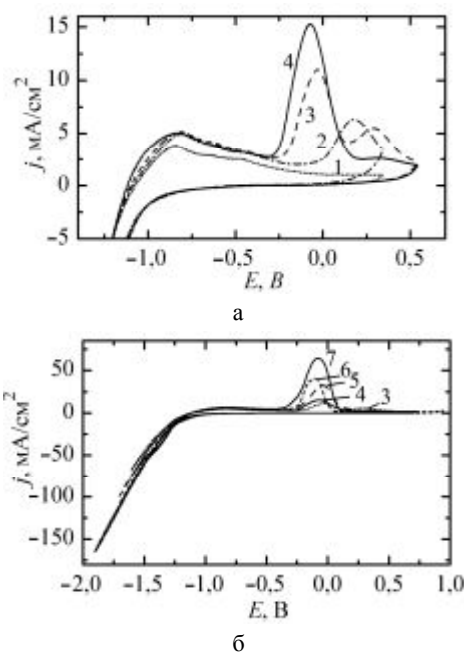
Методика досліджень. Кінетику катодних та анодних процесів вивчали в аміакатно-гліцинатному електроліті [8, 9] шляхом аналізу вольтамперограм, отриманих на платиновому електроді.

Циклічні вольтамперограми і хроноамперограми отримували в триелектродній комірці за допомогою потенціостату ПИ-50.1. Всі розчини готували з реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний. Значення потенціалів електродів наведено по відношенню до цього електроду. Вольтамперограми знімали зі швидкістю розгортки потенціалу 50 мВ/с.

Результати досліджень. Розгортку потенціалу при отриманні циклічних вольтамперограм починали в катодному напрямку, поступово збільшували границю сканування потенціалу від $E = -1,3$ В до більш негативних значень (рис. 1). Після катодної гілки, обмеженої потенціалом $E = -1,3$ В, осаджене покриття розчиняється, в основному, у вигляді декількох піків, які відповідають розчиненню більш електронегативного цинку і фаз, збагачених цинком (рис. 1а). Після сканування потенціалів до $E = -1,5$ В на анодній гілці з'являється пік при $E = 0,24$ В розчинення фази, збагаченої нікелем. Лише невеликий зсув межі потенціалів в негативну сторону призводить до осадження покриття, що містить у своєму складі 2 фази, збагачених нікелем. Оскільки перший пік мав місце при більш позитивному потенціалі, ймовірно, він відповідає розчиненню фази, більшою мірою збагаченої за нікелем, ніж другий пік, розташований при менш позитивному потенціалі. Можливо, це α -фаза твердого розчину цинку в нікелі та β -фаза інтерметаліду Zn-Ni, відповідно.

Дано назву фазі, що відповідає першому піку – «фаза 1, збагачена нікелем», а фазі, що відповідає другому піку – «фаза 2, збагачена нікелем». Кількість фаз, збагачених цинком, в покритті залишається при цьому постійною, що говорить, ймовірно, про наявність граничного катодного струму за іонами цинку. Після катодної межі $-1,6$ В в покритті, крім фаз, збагачених цинком, залишається одна фаза 2, збагачена нікелем, пік розчинення якої знаходиться при $E = -0,1$ В. При подальшому просуванні катодної межі сканування потенціалів майже до $E = -2$ В у покритті

не змінюється кількість фаз, збагачених цинком, але значно зростає пік розчинення фази 2, збагаченої нікелем (рис. 1б).



Цифри на рисунках – номери циклів. Катодна границя сканування, В: 1 – (-1,3); 2 – (-1,5); 3 – (-1,55); 4 – (-1,6); 5 – (-1,7); 6 – (-1,75); 7 – (-1,9).

Рис. 1 – Циклічні вольтамперні залежності на платині в аміакатно-гліцинатному електроліті для осадження сплаву цинк-нікель

Для виявлення фазового складу покриттів, отриманих в широкому діапазоні катодних потенціалів, осаджували покриття в потенціостатичному режимі, а знімали покриття анодно в потенціодинамічному режимі. Покриття осаджували при різних потенціалах та різних відрізках часу.

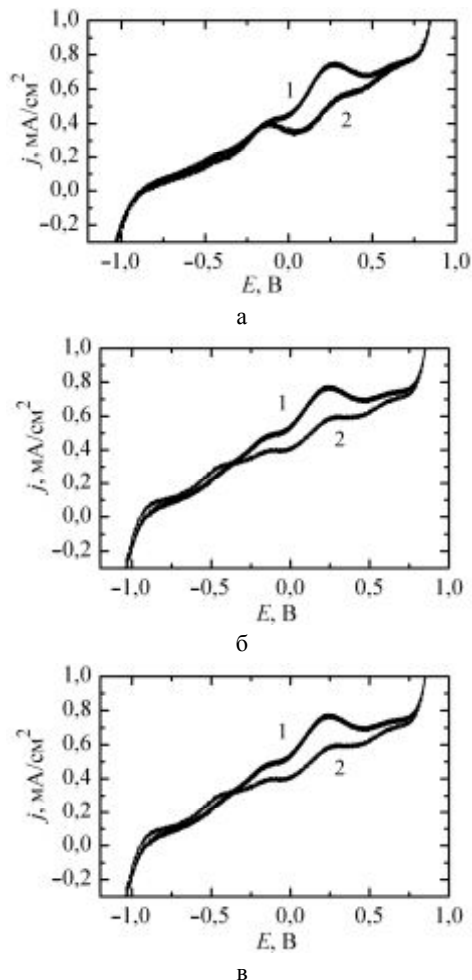
На рисунку 2, а представлені анодні хроновольтамперограми розчинення плівок різної товщини, які осаджені при потенціалі початку катодної гілки вольтамперних залежностей, $E = -1,1$ В. Порівнюючи їх, можна відмітити, що при збільшенні часу осадження в покритті зростає вміст фази 1, збагаченої нікелем.

Після затримки потенціалу при $E = -1,2$ В з ростом товщини в покритті зростає вміст і фази 1, і фази 2, збагачених нікелем (рис. 2б).

При подальшому збільшенні абсолютної величини потенціалу затримки в область граничного струму, до $-1,35$ В, в покритті значно зростає доля фази 2, збагаченої нікелем (рис. 2в, кр. 1 і 2).

Після зупинки анодної вольтамперограми до області потенціалів розчинення фаз, збагачених нікелем (кр. 3), покриття мають стаціонарний потенціал, більш

позитивний у порівнянні з початковим потенціалом покриття.



Час осадження, с: 1 – 50; 2 – 20.

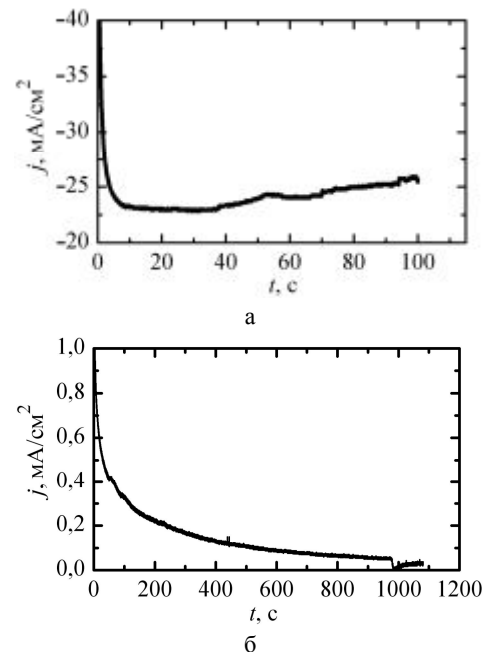
Рис. 2 – Анодні вольтамперограми розчинення покриттів різної товщини, що осаджені при потенціалі, В: а – (-1,1); б – (-1,2); в – (-1,35). Залежність 3 на рисунку 2в – повторна вольтамперограма після зупинки вольтамперограмм 1 в при -0,2 В.

Однак стаціонарний потенціал покриття залишається достатньо негативним, з покриття при повторному скануванні ще розчиняється фаза, збагачена цинком, потім – нікелем.

Покриття, осаджене в потенціостатичних умовах, наприклад, при потенціалі $E = -1,45$ В (рис. 3а), що відповідає надграничному струму, розчиняли також в потенціостатичних умовах при потенціалі $E = -0,8$ В (рис. 3б). На осадження покриття затрачено кількість електрики 2,76 Кл, а на розчинення цинку з фаз, збагачених цинком – 0,16 Кл.

Оскільки анодний струм при потенціалі $E = -0,8$ В знизився практично до нуля, можна зробити висновок, що при надграничному катодному струмі, з урахуванням виходу за струмом, покриття міс-

ить менш за 2 % фази, збагаченої цинком. Збагачене нікелем покриття, що залишилося на платині, має гарну адгезію до поверхні основи.



Потенціал осадження -1,45 В.
Потенціал розчинення -0,8 В.

Рис. 3 – Хроноамперограми: а – осадження; б – розчинення покриття сплавом.

Висновки.

В слабко лужному аміакатно-гліцинатному електроліті для осадження цинк-нікелевого сплаву в умовах циклічних вольтамперних залежностей, тобто, в тонкому шарі, після катодного граничного струму, при потенціалах нижче за -1,5 В, з'являються фази, збагачені нікелем.

З ростом товщини плівок сплаву спостерігається деякий зріст вмісту цих фаз при потенціалах початку катодної гілки вольтамперних залежностей і більш суттєвий – при потенціалі начала граничного струму.

В покриттях, які осаджені при надграничних густинах струму, що відповідають потенціалам нижчим за -1,4 В, вже значно збільшується внесок фази 2, збагаченої нікелем. Покриття, осаджене при -1,45 В, містить менш за 2 % фази, збагаченої цинком.

Список літератури

1. Гусев М. С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоconцентрированных кислых электролитов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Гусев Михаил Станиславович. – Саратов, 2008. – 149 с.
2. Наливайко Е. В. Закономерности электрохимического соосаждения цинка и никеля в сплав в хлораммонийных электролитах и технологические рекомендации: дис. ... канд. техн. наук:

- 05.17.03 / *Наливайко Елена Витальевна*. – Новочеркасск, 2012. – 117 с.
- Наливайко Е. В.* Интенсификация электроосаждения сплава цинк-никель из аммонийного электролита / *Е. В. Наливайко, И. Г. Бобрикова, В. Н. Селиванов* // Инженерный вестник Дона. – 2012. – № 3. – С. 227 – 230.
 - Черная Е. В.* Закономерности электроосаждения сплава цинк-никель в аммиачных электролитах / *Е. В. Черная, И. Г. Бобрикова* // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2011. – № 5. – С. 112 – 115.
 - Ченцова Е. В.* Влияние режима осаждения на формирование осадков цинк-никель в сульфатно-глицинатном растворе / *Е. В. Ченцова, М. С. Бочаров* // Покрытия и обработка поверхности: 9-й междунар. конф., 28 фев.-1 мар. 2012 г.: тезисы докл. – М.: РХТУ, 2012. – С. 129 – 130.
 - Цыбульская Л. С.* Особенности электрохимического осаждения покрытий цинк-никель из щелочных растворов / *Л. С. Цыбульская, Т. В. Гаевская, О. Г. Пурувская* // Вестник БГУ. – Серия 2. – 2008. – № 1. – С. 13 – 18.
 - Гусев М. С.* Электроосаждение сплава цинк-никель из малоцентрированного хлористого электролита / *М. С. Гусев, Н. Д. Соловьева* // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: I междунар. науч. конф., 23-27 июня 2008 г.: тезисы докл. – Плещ: ИГХТУ, 2008. – С. 23.
 - Анодное розчинення тонких плівок сплаву Zn-Ni в аміачно-гліцинатному розчині / *Л. В. Трубнікова, В. М. Артеменко, А. В. Кулик, А. О. Майзеліс* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 59. – С. 134 – 138.
 - Корозійна стійкість покриттів сплавом цинк-нікель, осаджених з амонійно-гліцинатного електроліту / *Л. В. Трубнікова, В. М. Артеменко, А. В. Кулик, А. О. Майзеліс* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – № 32. – С. 14 – 18.
- References (transliterated)**
- Gusev M. S. Kineticheskie zakonomernosti jelekthroosazhdenija splavov i kompozicionnyh jelektrorhimicheskikh pokrytij na osnove cinka, poluchennyh iz malokoncentrirovannyh kislyh jelektrolitov: dis. ... *kand. him. nauk* 02.00.05 [Kinetic regularities of electrodeposition of alloy and composite electrochemical coatings based on zinc, obtained from low-concentrated acidic electrolytes. Cand. chem. sci. diss.]. Saratov, 2008, 149 p.
 - Nalivajko E. V. Zakonomernosti jelektrorhimicheskogo soosazhdenija cinka i nikelja v splav v hlorammonijnyh jelektrolitah i tehnologicheskie rekomendacii: dis. ... *kand. tekhn. nauk* 05.17.03 [Regularities of electrochemical codeposition of zinc and nickel in alloy from chlorammonium electrolytes and technological recommendations. Cand. tech. sci. diss.]. Novocherkassk, 2012, 117 p.
 - Nalivajko E. V., Bobrikova I. G., Selivanov V. N. *Intensifikacija jelekthroosazhdenija splava cink-nikel' iz ammonijnogo jelektrolita* [Intensification of electrodeposition of zinc-nickel alloy from ammonium electrolyte] // *Inzhenernyj vestnik Dona* [The Engineering Bulletin of Don], Rostov-on-Don, Severo-Kavkazskij nauchnyj centr vysshej shkoly Juzhnogo federal'nogo universiteta Publ., 2012, No 3, pp. 227 – 230.
 - Chernaja E. V., Bobrikova I. G. *Zakonomernosti jelekthroosazhdenija splava cink-nikel' v ammiakatnyh jelektrolitah* [Regularities of zinc-nickel alloy electrodeposition from ammonia electrolytes] // *Izvestija vuzov. Severo-Kavkazskij region. Tehniceskie nauki* [Bulletin of high schools. North-Caucasian region. Technical science], Novocherkassk, SRSPU (NPI) im. M. I. Platova Publ., 2011, No 5, pp. 112 – 115.
 - Chencova E. V., Bocharov M. S. *Vlijanie rezhima osazhdenija na formirovanie osadkov cink-nikel' v sul'fatno-glicinatnom rastvore* [Effect of the deposition regime on the formation of zinc-nickel coatings in sulfate-glycinate solution]. *Pokrytija i obrabotka poverhnosti. Tezisy dokladov 9-j mezhdunarodnoj konferencii 28 Feb.-1 March, 2012 g., Moskva, Rossija* [Coatings and Surface Treatment. Theses of the reports of the 9-th international conference (28 Feb.-1 March, 2012, Moscow, Russia)]. – Moscow, RHTU Publ., 2012, pp. 129 – 130.
 - Cybul'skaja L. S., Gaevskaja T. V., Purovskaja O. G. *Osobennosti jelektrorhimicheskogo osazhdenija pokrytij cink-nikel' iz shhelochnyh rastvorov* [Features of electrochemical deposition of zinc-nickel coatings from alkaline solutions] / *Vestnik BGU. Serija 2* [Bulletin of BGU. Series 2], Minsk, BGU Publ., 2008, No 1, pp. 13 – 18.
 - Gusev M. S., Solov'eva N. D. *Jelekthroosazhdenie splava cink-nikel' iz malokoncentrirovannogo hloristogo jelektrolita* [Electrodeposition of zinc-nickel alloy from low-concentrated electrolyte chloride]. *Sovremennye metody v teoreticeskoj i jeksperimental'noj jelektrorhimii. Tezisy dokladov I-j mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii (23-27 June 2008 g., Ples, Rossija)* [Modern methods in theoretical and experimental electrochemistry. Abstracts of the I-t Int. Sci. Conf. (23-27 June 2008, Ples, Russia)]. – Ples, INChTU Publ., 2008, p. 23.
 - Trubnikova L. V., Artemenko V. M., Kulik A. V., Maizelis A. A. *Anodnoe rozchynennija tonkyh plivok splavu Zn-Ni v amiacno-glicynatnomu rozchyni* [Anodic dissolution of thin films of Zn-Ni alloy in ammonia-gluconate solution]. *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2012, No 59, pp. 134 – 138.
 - Trubnikova L. V., Artemenko V. M., Kulik A. V., Maizelis A. A. *Korozijna stijkist' pokryttiv splavom cynk-nikel', osazhzenyh z amonijno-glicynatnogo jelektrolitu* [Corrosion resistance of zinc-nickel alloy coatings deposited from ammonium-glycinate electrolyte] / *Visnyk NTU "KhPI"* [Bulletin of the National Technical University "KhPI"], Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2011, No 32, pp. 14 – 18.

Надійшла (received) XX.XX.2017

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Властивості покриттів сплавом цинк-нікель, осаджених при надграничних густинах струму / А. О. Майзеліс, В. М. Артеменко, А. І. Любімов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічні технології та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 49 – 53. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Свойства покрытий сплавом цинк-нікель, осаджених при сверхпредельных плотностях тока / А. А. Майзеліс, В. М. Артеменко, А. И. Любімов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічні технології та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 49 (1270). – С. 49 – 53. – Библиогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Properties of Zn-Ni alloy coatings, deposited under over-limited current density / A. A. Maizelis, V. M. Artemenko, A. I. Lubimov // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, chemical technologies and ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”, 2017. – No. 49 (1270). – P. 49 – 53. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Майзеліс Антоніна Олександрівна – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технічної електрохімії; тел.: (066) 93-98-911; e-mail: a.maizelis@gmail.com

Майзеліс Антонина Александровна – кандидат технических наук, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший научный сотрудник кафедры технической электрохимии; тел.: (066) 93-98-911; e-mail: a.maizelis@gmail.com

Maizelis Antonina Aleksandrovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Senior Research Officer at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (066) 93-98-911; e-mail: a.maizelis@gmail.com

Артеменко Валентина Мефодіївна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; тел.: (067) 29-76-712; e-mail: artemenko.postbox@gmail.com

Артеменко Валентина Мефодиевна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (067) 29-76-712; e-mail: artemenko.postbox@gmail.com

Artemenko Valentina Mefodievna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (067) 29-76-712; e-mail: artemenko.postbox@gmail.com

Любимов Андрій Ігорович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», магістрант кафедри технічної електрохімії; тел.: (099) 00-91-030; e-mail: AndreyLubimov2018@gmail.com

Любимов Андрей Игоревич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», магистрант кафедры технической электрохимии; тел.: (099) 00-91-030; e-mail: AndreyLubimov2018@gmail.com

Lubimov Andrei Igorevich – National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Graduate Student at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (099) 00-91-030; e-mail: AndreyLubimov2018@gmail.com