

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ГЛИЦИНА НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ СЛАБОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЛАТУНЬ МАРКИ Л65

С.В. Штин, Н.Т. Карева, М.В. Дунаев, Н.А. Заварцев

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

На данный момент наибольшее применение в промышленности из-за своих уникальных свойств по сравнению с покрытиями чистыми металлами нашли покрытия различными электролитическими сплавами. Цинк-никелевые покрытия относятся к электролитическим покрытиям и, обладая рядом высоких эксплуатационных свойств, могут служить заменой покрытий из токсичных металлов, таких как кадмий. Но использование данных покрытий затруднено из-за сложности процессов, проходящих при электроосаждении. В настоящей работе исследовано влияние добавок глицина на состав и структуру цинк-никелевых покрытий, а также на выход по току вследствие снижения выделения водорода. В работе использованы два электролита, один из которых содержал добавку глицина. Химический состав электролитов контролировался методами бихроматометрического и комплексонометрического титрования. Валовый состав определяли с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM-7001F. При осаждении из обоих электролитов, во всем интервале рабочих плотностей тока установлено, что цинк, являясь менее благородным металлом, осаждается предпочтительнее, чем никель. Данный процесс имеет название «аномальное» соосаждение. Для электролита без добавок установлено, что повышение плотности тока приводит к росту толщины покрытия, на содержание никеля и цинка повышение плотности тока практически не влияет. Анализ микрофотографий поверхностей осажденных покрытий показал, что при низких плотностях тока зерна имеют округлую форму, а при высоких - ограниченную, и происходит образование кристаллоподобных поверхностей. Добавка глицина в электролит позволила увеличить диапазон рабочих плотностей тока. Скорости осаждения компонентов покрытия, рост его толщины аналогичны результатам осаждения в электролите без добавок, однако содержание никеля увеличивается из-за образования электрохимических активных комплексов никеля с глицином на никелевом аноде. Помимо этого, покрытия, осажденные из электролита с глицином, имеют повышенные декоративные свойства, связанные с тем, что глицин понижает выход водорода на поверхности осаждаемых пластин, и покрытия получают с меньшим количеством дефектов.

Ключевые слова: цинк, никель, сплав, электролиз, соосаждение, электролит, покрытие.

Введение

На сегодняшний день покрытия различными электролитическими сплавами играют огромную роль в различных отраслях промышленности во многих странах мира, потому что данные сплавы обладают рядом преимуществ перед покрытиями чистыми металлами. Долгое время для защиты деталей в промышленности применяли покрытия на основе кадмия, однако из-за высокой токсичности данного металла остро встал вопрос об отказе от его применения. Альтернативной возможностью замены кадмиевых покрытий являются покрытия цинк-никелевых сплавов, даже несмотря на то, что кадмий использовался как единственный вариант защитного покрытия в авиационной промышленности [1, 2].

Покрытия сплавом цинк–никель обладают рядом высоких эксплуатационных свойств: высокой коррозионной стойкостью, устойчивостью к воздействию повышенной температуры; сплавы цинк–никель обладают потенциалом более отрицательным по сравнению со сталью, что позволяет использовать данные покрытия в качестве защитно-декоративных. Недостатком цинк-никелевых покрытий является их ограниченность в использовании из-за сложности процессов, проходящих при электроосаждении сплавов [3].

Большой интерес к использованию аминокислот в современной гальванотехнике обусловлен тем, что они, с одной стороны, проявляют уникальные медиаторные, электронно-донорные и буферные свойства в вод-

ных растворах, открывая практически неограниченные возможности управления процессом электровосстановления, а с другой – позволяют решить проблему утилизации отходов [4, 5]. Одной из часто используемых в электролитах никелирования аминокислот является глицин, который помимо комплексообразующих проявляет высокие буферные свойства и позволяет поддерживать относительное постоянство pH прикатодного слоя [6].

В работах [7–12] были изучены характерные особенности выделения никеля и цинка из электролитов, содержащих глицин, однако вопрос о природе разряжающейся частицы и механизмах процесса остается открытым до сих пор. Это связано, с одной стороны, сложным составом электролита, с другой – значительным различием экспериментальных условий, даже в работах одних и тех же авторов.

Основной характеристикой электроосаждения цинк-никелевых сплавов является сложность механизмов протекания процесса, при котором скорость осаждения более благородного металла ниже, чем менее благородного. Данный процесс получил название «аномального» соосаждения, в отличие от более распространенного «нормального» соосаждения. При «аномальном» соосаждении покрытия, полученные из электролита с эквимоллярными концентрациями никеля и цинка, имеют в составе значительно меньшее содержание никеля [13–15].

Целью настоящей работы является изуче-

ние влияния добавок глицина на состав и структуру цинк-никелевых покрытий, осажденных из слабокислого электролита, а также на выход по току вследствие снижения выделения водорода.

Материал и методика исследования

Осаждение цинк-никелевых покрытий проводили электрохимическим методом в гальванической ванне постоянного тока на латунь марки Л65 из хлоридно-сульфатных электролитов (см. таблицу). Анодами служили пластины из никеля. Перед осаждением образцы подвергались травлению в смеси неорганических кислот, затем тщательно промывались в дистиллированной воде. Состав электролитов, приведенный в таблице, контролировался методами бихроматометрического и комплексонометрического титрования.

Подбор рабочих плотностей тока производился с использованием ячейки Хулла (рис. 1). Рабочий диапазон плотностей тока для электролита № 1 составил 0,5–3,0 А/дм².

В электролит № 2 был добавлен глицин, который является буферной добавкой из-за высокой способности к протонированию и депротонированию, что позволило расширить область плотностей тока при электроосаждении (0,1–3,0 А/дм²).

Осаждение покрытий проводили в интервале плотностей тока $i = 0,1–3,0$ А/дм², при температуре $T = 20$ °С.

Состав электролитов осаждения цинк-никелевого сплава

	Электролит № 1	Электролит № 2
NiSO ₄ · 6H ₂ O	69,2 г/л	69,2 г/л
ZnCl ₂	5,2 г/л	5,2 г/л
H ₃ BO ₃	40 г/л	40 г/л
NH ₂ –CH ₂ –COOH (глицин)	–	1,2 г/л
pH раствора	4,8	4,4



а)



б)

Рис. 1. Подбор рабочих плотностей тока с использованием ячейки Хулла:
а – электролит №1; б – электролит № 2

Металловедение и термическая обработка

Выход по току [%] рассчитывали по формуле [1]:

$$\text{ВТ} = \frac{\Delta m}{m_{\text{теор}}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где Δm – масса покрытия, г; $m_{\text{теор}}$ – теоретическая масса, вычисленная по закону Фарадея, г.

Скорость осаждения сплава и компонентов [моль/с·дм²] рассчитывали по формуле [1]:

$$v = \frac{m_i}{M_i \cdot t \cdot S}, \quad (2)$$

где m_i – масса, г; M_i – молярная масса, г/моль

для сплава или компонентов; t – время осаждения, с; S – площадь поверхности катода, дм².

Исследование валового состава сплава проводилось с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM–7001F.

Обсуждение результатов

На рис. 2 показана зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока для электролита № 1 и электролита № 2. Из рис. 2

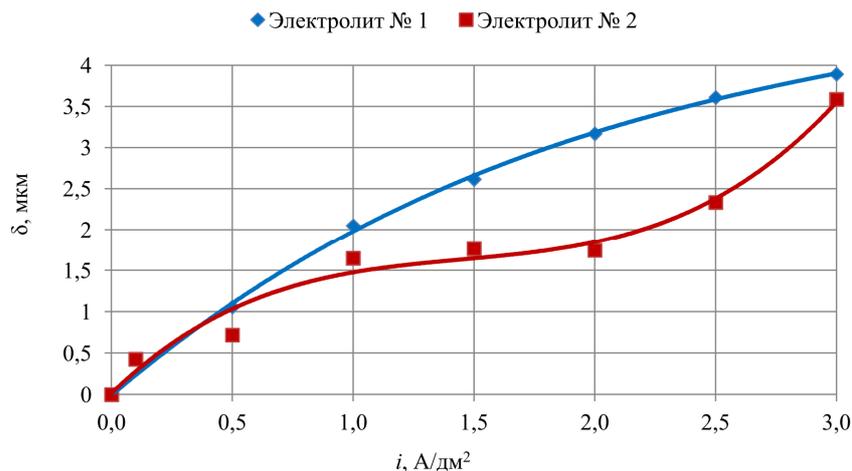


Рис. 2. Зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока для электролита № 1 и электролита № 2

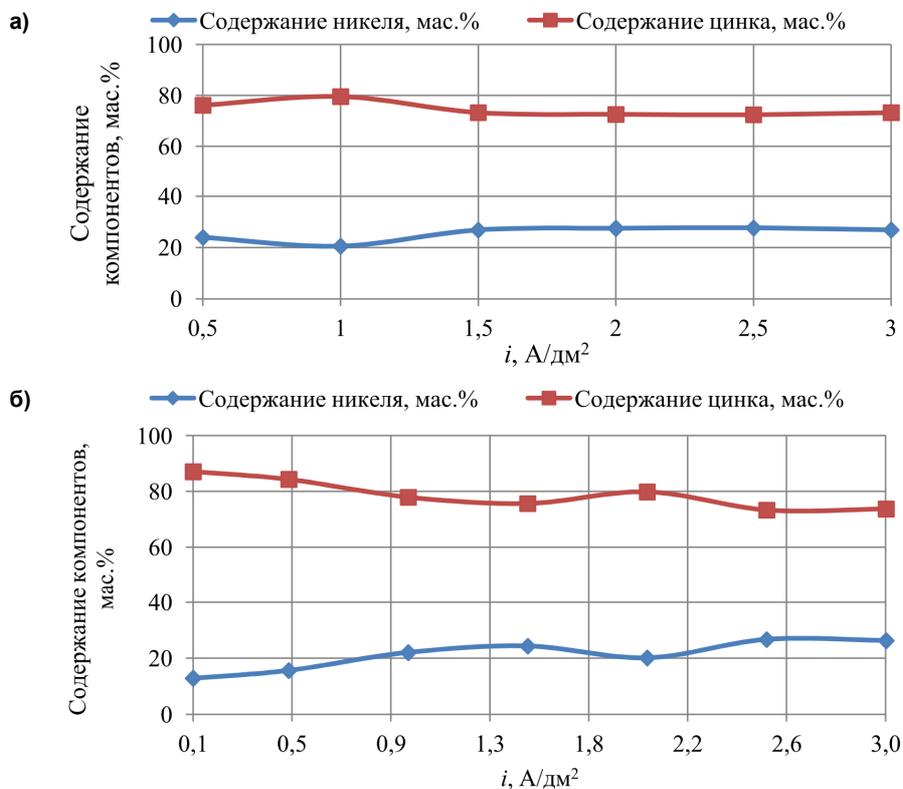


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения никеля и цинка от плотности тока: а – электролит № 1; б – электролит № 2

видно, что толщина осажденного покрытия с увеличением плотности тока повышается.

На рис. 3 показана зависимость содержания никеля и цинка от плотности тока для электролита № 1 (рис. 3а) и для электролита № 2 (рис. 3б). Из рис. 3а видно, что повышение плотности тока незначительно влияет на изменение содержания никеля и цинка. Анализ рис. 3б показал, что при увеличении плотности тока повышается содержание никеля и понижается содержание цинка, связанное с образованием электрохимических активных комплексов никеля с глицином на никелевом аноде.

Скорости осаждения сплава цинка и никеля приведены на рис. 4: для электролита № 1 (рис. 4а) и для электролита № 2 (рис. 4б). Из рис. 4 видно, что увеличение плотности тока повышает скорость осаждения компонентов. Однако скорость осаждения цинка выше скорости осаждения никеля, что говорит о том, что цинк осаждается предпочтительнее, чем никель, и осуществляется процесс «аномального осаждения».

На рис. 5 показана зависимость выходов по току никеля и цинка для использованных электролитов. Из графиков видно, что с повышением плотности тока выход по току падает.

Микрофотографии поверхности исследованных образцов, выполненные для оценки плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий, приведены на рис. 6. Влияние плотности тока на форму зерна проявляется в том, что при низких плотностях тока зерна имеют округлую форму, а при более высоких плотностях тока наблюдается тенденция к огранению и образованию кристаллоидных поверхностей.

Фотографии образцов, осажденных из использованных электролитов, приведены на рис. 7. При низких плотностях тока (0,1–1,5 А/дм²) покрытия имеют ровную структуру, блеск, минимальное количество дефектов (пор, загрязнений, просветов, следов от выхода водорода). Однако с увеличением плотности тока декоративные свойства покрытий падают.

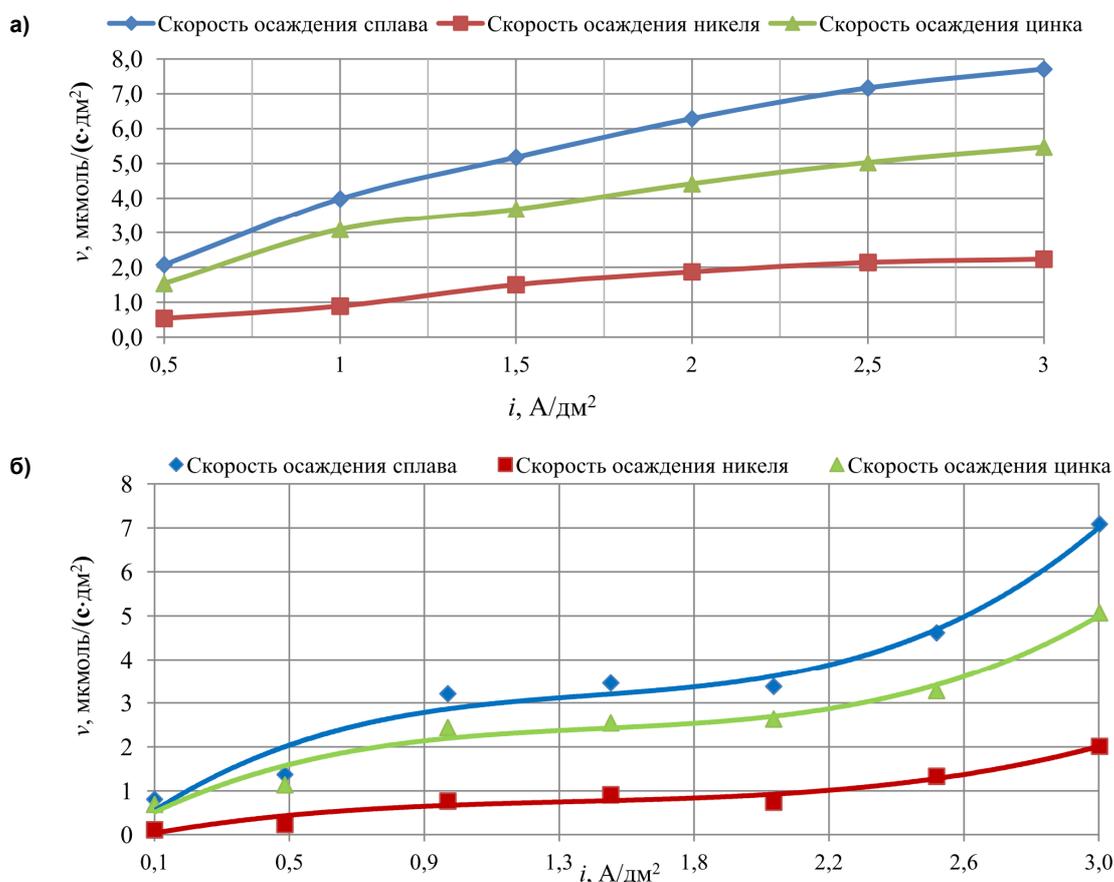


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения никеля и цинка от плотности тока:
а – электролит № 1; б – электролит № 2

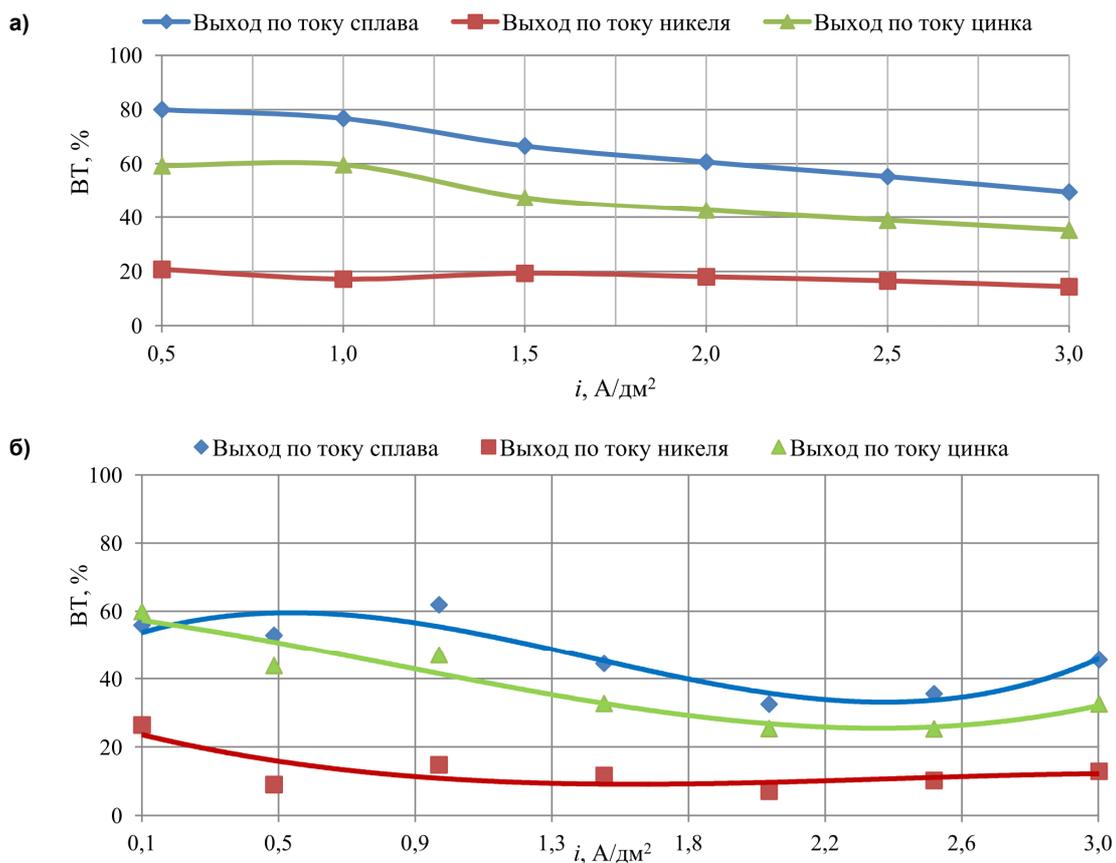


Рис. 5. Зависимость выхода по току никеля и цинка от плотности тока:
а – электролит № 1; б – электролит № 2

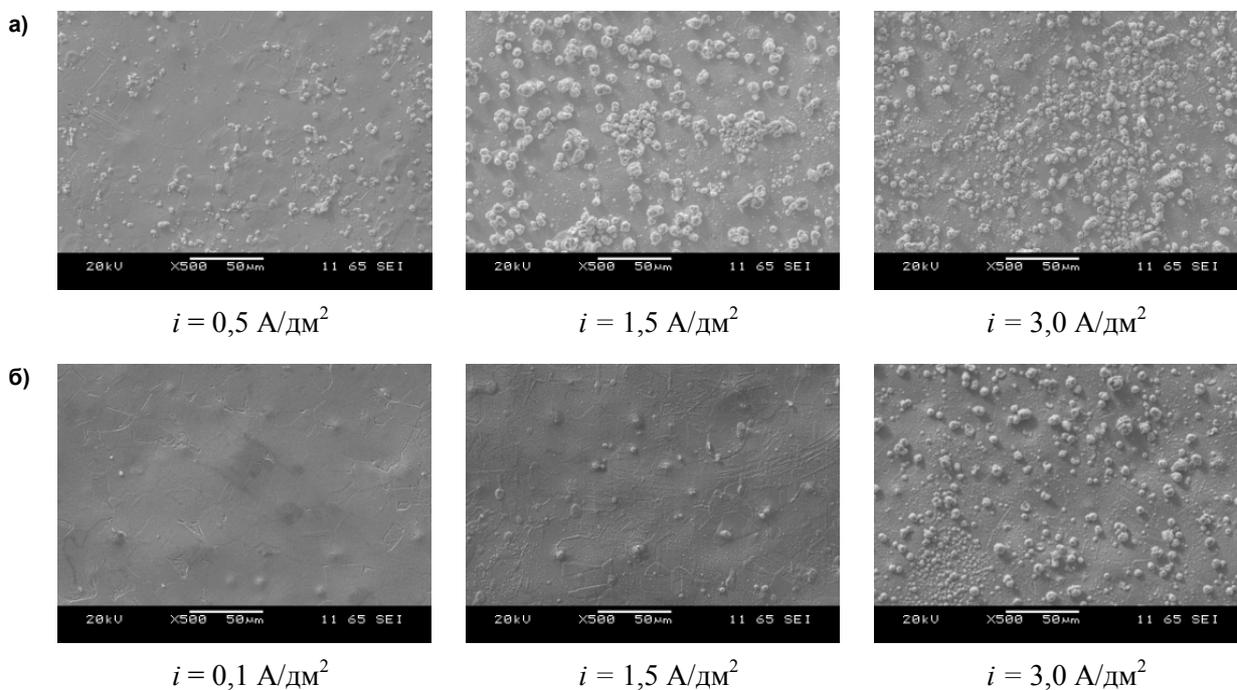


Рис. 6. Микрофотографии поверхностей образцов, осажденных при различных плотностях тока:
а – электролит № 1; б – электролит № 2

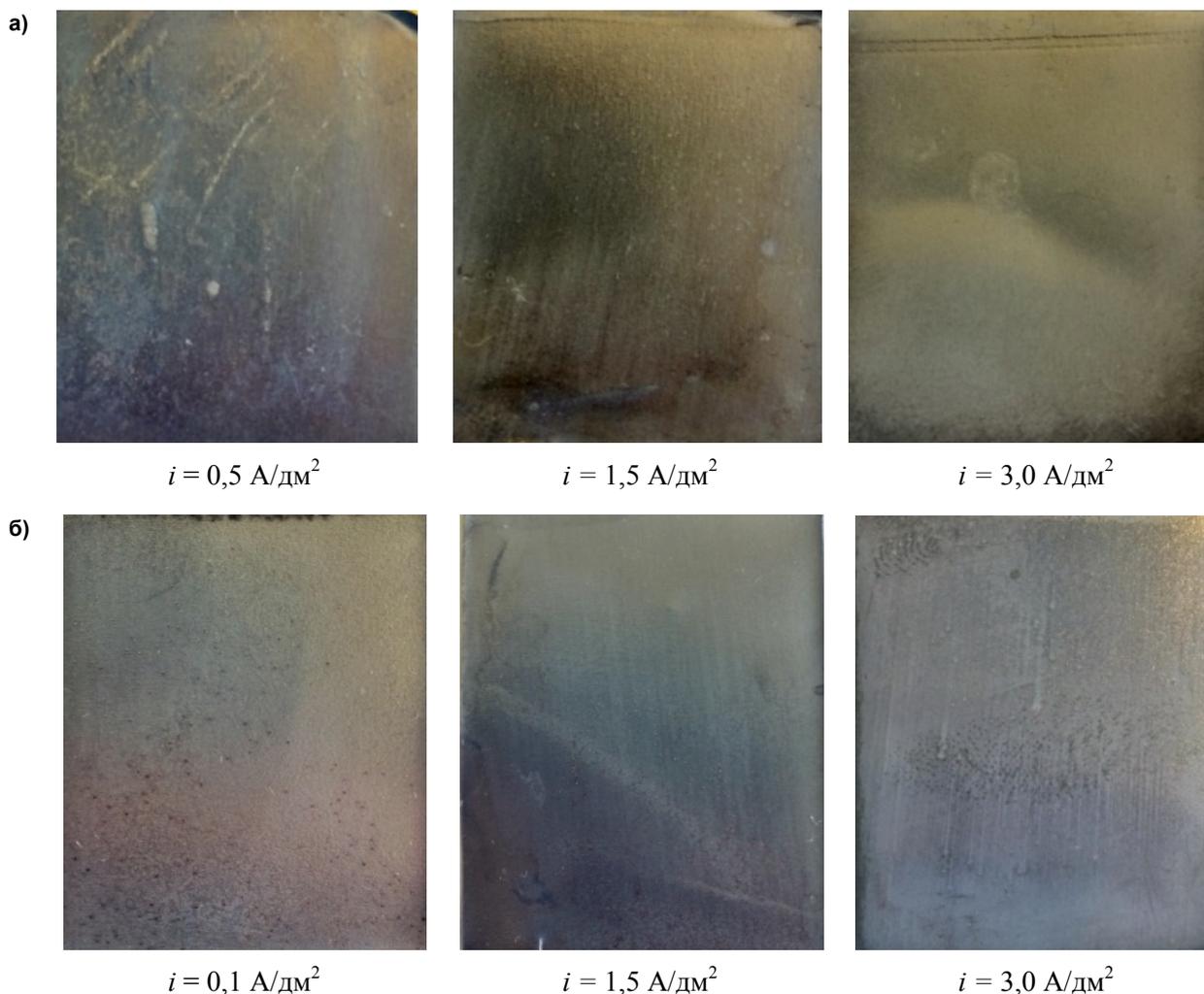


Рис. 7. Внешний вид образцов, осажденных при различных плотностях тока:
а – электролит № 1; б – электролит № 2

Анализ фотографий показал, что декоративные свойства образцов, осажденных из электролита № 2, превышают декоративные свойства покрытий, полученных из электролита № 1: они сохраняются в более широком диапазоне плотностей тока ($0,1-2,0 \text{ A/дм}^2$), что связано с тем, что глицин понижает выход водорода на поверхности осаждаемых пластин, а также имеют меньше дефектов.

Заключение

Исследовано влияние добавок глицина на состав и структуру цинк-никелевых покрытий, осажденных из слабокислого электролита на латунь марки Л65. Установлено, что при осаждении цинк-никелевого покрытия во всем

интервале рабочих плотностей тока наблюдается «аномальное соосаждение» цинка и никеля, то есть скорость осаждения цинка во всех опытах выше, чем скорость осаждения никеля.

Толщина осажденного покрытия не превышает 4 мкм и с повышением плотности тока увеличивается.

Показано, что добавки глицина, из-за его высоких буферных свойств, увеличивают диапазон рабочих плотностей тока и повышают декоративные свойства осажденных образцов, ввиду понижения выхода водорода в процессе осаждения. С повышением плотности тока изменяется микрорельеф поверхности – размер зерна становится меньше, а поверхность более сглаженной.

Литература

1. Кудрявцев, Н.Т. Электроосаждение сплава цинк-никель / Н.Т. Кудрявцев – М.: Машиностроение, 1970. – 216 с.
2. Гаевская, Т.В. Электрохимически осажденные сплавы цинк-никель / Т.В. Гаевская, Т.В. Бык, Л.С. Цыбульская // Журнал прикладной химии. – 2003. – Вып. 10. – С. 1625–1630.
3. Штин, С.В. Исследование состава и структуры цинк-никелевых покрытий, осажденных из слабокислого электролита на железный подслои / С.В. Штин, В.В. Габидулин, Л.И. Юсупова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 147–153. DOI: 10.14529/met160417
4. Грилихес, С.Я. Электролитические и химические покрытия / С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.
5. Кудрявцев, Н.Т. Основные закономерности электролитических процессов покрытия металлами и сплавами. – М.: Москов. хим.-технол. ин-т, 1973. – 124 с.
6. Долгих, О.В. Электроосаждение никеля из растворов, содержащих глицин / О.В. Долгих, Н.В. Соцкая, Е.С. Шаманаева // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8, № 4. – С. 275–282.
7. Иванов, С.В. Влияние адсорбции глицинатных комплексов меди и никеля на процесс их электрохимического восстановления / С.В. Иванов, П.А. Манорик, Т.И. Глушко // Украинский химический журнал. – 1990. – Т. 56, № 10. – С. 1062.
8. Иванов, С.В. Электровосстановление ионов никеля на твердом электроде из растворов, содержащих глицин / С.В. Иванов, П.А. Манорик, Т.И. Глушко // Украинский химический журнал. – 1991. – Т. 57, № 1. – С. 51–56.
9. Иванов, С.В. Механизм влияния глицина на электровосстановление ионов никеля // Украинский химический журнал. – 1992. – Т. 58, № 8. – С. 665.
10. Ohnaka N., Matsuda H. // *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1975. – Vol. 62. – P. 245.
11. Городыский, А.В. Теоретические вопросы электрохимической кинетики / А.В. Городыский, А.И. Кублановская, Г.Е. Кузьминская. – Киев: Наук. думка, 1984. – С. 67.
12. Цыбульская, Л.С. Особенности электрохимического осаждения покрытий цинк – никель из щелочных растворов / Л.С. Цыбульская, Т.В. Гаевская, О.Г. Пуровская // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 2. – 2008. – № 1. – С. 13–18.
13. Бык, Т.В. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов / Т.В. Бык, Л.С. Цыбульская, Т.В. Гаевская // Вестник Белорусского государственного университета. – 2002. – № 2. – С. 6.
14. Байрамов, В.М. Основы электрохимии / под ред. В.В. Лунина. – М.: Академия, 2005. – 240 с.
15. Катодная поляризация цинкового электрода в глицинсодержащих водных растворах / Н.Б. Березин, Ж.В. Межевич, А.Х. Каримов, И.Г. Хабибуллин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 5. – С. 163–165.

Штин Светлана Валентиновна, канд. хим. наук, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; shtinsv@susu.ru; ORCID: 0000-0002-8821-6337.

Карева Надежда Титовна, канд. техн. наук, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; karevant@susu.ru; ORCID: 0000-0002-6169-9463.

Дунаев Максим Викторович, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; Masyanya1795@mail.ru; ORCID: 0000-0003-3296-8932.

Заварцев Никита Андреевич, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; shaxx96@mail.ru; ORCID: 0000-0003-0845-9820.

Поступила в редакцию 15 января 2020 г.

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF GLYCIN ADDITIVES ON THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF ZINC-NICKEL COATINGS DEPOSITED FROM A SLIGHTLY ACIDIC ELECTROLYTE ON BRASS GRADE L65

S.V. Shtin, shtinsv@susu.ru,
N.T. Kareva, karevant@susu.ru,
M.V. Dunaev, Masyanya1795@mail.ru,
N.A. Zavartsev, shaxx96@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Now, coatings with various electrolytic alloys are in great demand in the industry due to their unique properties that is different for coatings with pure metals. Zinc Nickel coatings are electrolytic coatings and having a number of high performance properties, can serve as a replacement for toxic metals coatings, such as cadmium. Nevertheless, the use of these coatings is restricted because of the complexity of electrodeposition processes. In this paper, the influence of glycine additives on the composition and structure of Zinc-Nickel coatings, as well as on the current output due to a decrease in hydrogen production, is investigated. Two types of electrolyte are used in the research; the chemical composition of electrolytes was controlled by bichromatometric and complexometric titration methods. The chemical composition of electrolyte was determined using a scanning electron microscope JEOL JSM-6460LV. In the whole range of operating current densities, during deposition from both electrolytes, it was found that zinc, being a less noble metal, is precipitated more preferably than Nickel. This process is called "abnormal co-deposition". The analysis of microphotographs of the deposited coating surfaces showed that at low current densities the grains have a rounded shape, and at high ones they are faceted, and crystal-like surfaces are formed. The addition of glycine to electrolyte allowed increasing the range of operating current densities. The deposition rate of the coating components and the growth of its thickness are similar to the results of deposition in electrolyte. However, the Nickel content increases due to the formation of electrochemical active complexes of Nickel with glycine on the Nickel anode. In addition, the coatings deposited from electrolyte have increased decorative properties due to the fact that glycine lowers the yield of hydrogen on the surface of deposited plates, and the coatings are obtained with the least number of defects.

Keywords: zinc, nickel, alloy, electrolysis, co-precipitation, electrolyte, coating.

References

1. Kudryavtsev N.T. *Elektroosazhdenie splava tsink-nikel'* [Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1970. 216 p.
2. Gaevskaya T.V., Byk T.V., Tsybul'skaya L.S. [Electrochemically Deposited Zinc-Nickel Alloys]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2003, no. 10, pp. 1625–1630. (in Russ.)
3. Shtin S.V., Gabidulin V.V., Yusupova L.I. Study of the Composition and Structure of Zinc-Nickel Coatings Deposited from Weakly Acidic Electrolytes at Iron Sublayer. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 147–153. (in Russ.)
4. Grilikhes S.Ya., Tikhonov K.I. *Elektroliticheskiye i khimicheskiye pokrytiya* [Electrolytic and chemical coatings]. Leningrad, Khimiya Publ., 1990. 288 p.
5. Kudryavtsev N.T. *Osnovnyye zakonomernosti elektroliticheskikh protsessov pokrytiya metallami i splavami* [The main laws of electrolytic coating processes with metals and alloys]. Moscow, Moskovsk. khim.-tekhnolog. institut., 1973. 124 p.
6. Dolgikh O.V. *Elektroosazhdeniye nikelya iz rastvorov, soderzhashchikh glitsin* [Electrodeposition of nickel from solutions containing glycine]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 2006, vol. 8, no. 4. pp. 275–282. (in Russ.)
7. Ivanov S.V., Manorik P.A., Glushko T.I. [Effect of adsorption of copper and Nickel glycinate complexes on the process of their electrochemical reduction]. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal*, 1990, vol. 56, no. 10, p. 1062. (in Russ.)

8. Ivanov S.V., Manorik P.A., Glushko T.I. [Electroreduction of nickel ions on a solid electrode from solutions containing glycine]. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal*, 1991, vol. 57, no. 1, p. 51 (in Russ.)

9. Ivanov S.V. [The mechanism of the effect of glycine on the electroreduction of nickel ions]. *Ukrainskiy khimicheskii zhurnal*, 1992, vol. 58, no. 8, p. 665. (in Russ.)

10. Ohnaka N., Matsuda H. *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1975, vol. 62, p. 245.

11. Gorodyskiy A.V., Kublanovskaya A.I., Kuz'minskaya G.Ye. *Teoreticheskiye voprosy elektrokhimicheskoy kinetiki* [Theoretical issues of electrochemical kinetics]. Kyiv, Nauk. dumka Publ., 1984, p. 67.

12. Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V., Purovskaya O.G. [Peculiarities of Electrochemical Deposition of Zinc-Nickel Coatings from Alkaline Solutions]. *Bulletin of Belarus University. Ser. 2*, 2008, no. 1, pp. 13–18. (in Russ.)

13. Byk, T.V., Tsybul'skaya, L.S. Formation, structure and properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys. *Bulletin of Belarus University*, 2002, no. 2, p. 6. (in Russ.)

14. Bairamov V.M. *Osnovy elektrokhimii* [Fundamentals of electrochemistry]. Moscow, Akademiya Publ., 2005. 240 p.

15. Berezin N.B., Mezhevich Zh.V., Karimov A.Kh., Khabibullin I.G. Cathodic polarization of a zinc electrode in glycine-containing aqueous solutions. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2012, vol. 15, no. 5, pp. 163–165. (in Russ)

Received 15 January 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Исследование влияния добавок глицина на состав и структуру цинк-никелевых покрытий, осажденных из слабокислого электролита на латунь марки Л65 / С.В. Штин, Н.Т. Карева, М.В. Дунаев, Н.А. Заварцев // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2020. – Т. 20, № 3. – С. 52–60. DOI: 10.14529/met200306

FOR CITATION

Shtin S.V., Kareva N.T., Dunaev M.V., Zavartsev N.A. Research of the Influence of Glycin Additives on the Composition and Structure of Zinc-Nickel Coatings Deposited from a Slightly Acidic Electrolyte on Brass Grade L65. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2020, vol. 20, no. 3, pp. 52–60. (in Russ.) DOI: 10.14529/met200306