

СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ СЛАБОКИСЛЫХ ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С.В. Штин, shtinsv@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8821-6337>

Д.А. Полунин, polinin2000@mail.ru

А.С. Цикин, artemvips@mail.ru

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

Аннотация. В работе исследовано влияние параметров электролиза на состав и структуру цинк-никелевых покрытий при электроосаждении их на медную подложку из слабокислого хлоридного электролита с соотношением Zn(II)/Ni(II), равным 1. Химический состав электролитов контролировался методом комплексонометрического титрования. Исследование фазового состава проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Валовый состав определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV с компьютерным контролем. Установлено, что увеличение плотности тока повышает скорость осаждения сплава. Показано, что повышение температуры приводит к возрастанию доли никеля в сплаве, увеличению скорости осаждения никеля. На скорость осаждения цинка повышение температуры не влияет. При этом при температуре ниже 60 °С осаждение сплава носит аномальный характер, при более высоких температурах характер осаждения становится нормальным. Определена открытая и общая пористость покрытия, установлено, что открытая пористость отсутствует, общая пористость составляет около 50 %.

Ключевые слова: электролиз, электролит, цинк, никель, сплав, соосаждение, структура покрытия

Для цитирования: Штин С.В., Полунин Д.А., Цикин А.С. Свойства электролитических цинк-никелевых сплавов, осажденных из слабокислых хлоридных электролитов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2022. Т. 22, № 2. С. 34–40. DOI: 10.14529/met220204

Original article
DOI: 10.14529/met220204

PROPERTIES OF ELECTROLYTIC ZINC-NICKEL ALLOYS, PRECIPITATED FROM WEAKLY ACIDIC CHLORIDE ELECTROLYTES

S.V. Shtin, shtinsv@susu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8821-6337>

D.A. Polunin, polinin2000@mail.ru

A.S. Tsykin, artemvips@mail.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russia

Abstract. The effect of electrolysis parameters on the composition and structure of zinc–nickel coatings during their electrodeposition on a copper substrate from a weakly acidic chloride electrolyte with a Zn(II)/Ni(II) ratio of 1 was studied in this work. The chemical composition of the electrolytes was controlled by complexometric titration. The phase composition was studied using a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer. The gross composition was determined using a JEOL JSM-6460LV scanning electron microscope with computer control. It has been established that an increase in the current density increases the deposition rate of the alloy. It is shown that an increase in temperature leads to an increase in the proportion of nickel in the alloy and an increase in the rate of nickel deposition. An increase in temperature does not affect the rate of zinc deposition. At the same time, at temperatures below 60 °C, the deposition of the alloy is anomalous; at higher temperatures, the deposition becomes normal. The open and total porosity of the coating was determined, it was found that there is no open porosity, the total porosity is about 50%.

Keywords: electrolysis, electrolyte, zinc, nickel, alloy, coexistence, cover structure

For citation: Shtin S.V., Polunin D.A., Tsykin A.S. Properties of electrolytic zinc-nickel alloys, precipitated from weakly acidic chloride electrolytes. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2022;22(2):34–40. (In Russ.) DOI: 10.14529/met220204

Введение

Покрyтия электролитическими сплавами имеют ряд преимуществ перед покрyтиями чистыми металлами, так как сочетают полезные свойства каждого металла. За счет образования сплавов покрyтия могут приобретать более высокую коррозионную стойкость в агрессивных средах, полупроводниковые, антифрикционные, магнитные, декоративные свойства.

Цинк-никелевые покрyтия имеют отличные механические и антикоррозионные свойства, могут защитить изделие от коррозии в атмосфере с переменной влажностью и температурой [1–3].

Свойства покрyтий зависят от их валового и фазового состава, на которые влияют такие параметры, как тип электролита, его химический состав, условия осаждения сплава, плотность тока и другие [4–16].

Электроосаждение цинк-никелевых сплавов характеризуется сложным механизмом протекания процесса, при котором ионы цинка осаждаются предпочтительнее, чем ионы никеля, несмотря на то, что величины стандартных потенциалов для никеля и цинка относительно стандартного водородного электрода составляют: $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0,250$ В и $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\circ} = -0,763$ В. Это явление, при котором скорость осаждения более благородного металла ниже, чем менее благородного, получило название «аномального» соосаждения [17, 18], в отличие от более распространенного «нормального» соосаждения. Таким образом, покрyтия, осажденные из электролита с одинаковыми концентрациями никеля и цинка, имеют в составе значительно меньшее содержание никеля.

Фазовый состав покрyтий оказывает влияние на механические и коррозионные свойства покрyтий. Согласно диаграмме состояния [19] в системе «цинк – никель» возможно образование твердых растворов на основе цинка и никеля, а также четырех промежуточных фаз β , β_1 , γ и δ . Ранее [20] установлено, что коррозионно-электрохимическое поведение цинк-никелевых покрyтий зависит не только от химического, но и фазового состава. Гомогенные покрyтия обладают большей коррозионной стойкостью. Рентгенофазовые исследования цинк-никелевых покрyтий, проведенные авторами [20], показали, что фазовый состав электролитических спла-

вов не соответствует равновесной диаграмме состояния.

Несмотря на значительное разнообразие растворов и режимов осаждения цинка, исследование в этой области продолжают, что обусловлено повышением требований промышленности к качеству и физико-механическим и химическим свойствам данного покрyтия.

Цель работы заключалась в исследовании свойств цинк-никелевых покрyтий, полученных осаждением из слабокислых электролитов при различных температурах и значениях плотности тока.

Экспериментальная часть

Осаждение цинк-никелевых покрyтий проводили электрохимическим методом в гальванической ванне постоянного тока из хлоридного электролита на медную подложку. Молярное соотношение ионов Zn(II)/Ni(II) в растворе электролита составляет 1/1, pH раствора равнялась 5. В качестве буферной добавки использовалась борная кислота. Анодами служили пластины из никеля. Перед осаждением образцы подвергались травлению в смеси неорганических кислот, затем тщательно промывались в дистиллированной воде. Состав электролита контролировался методом комплексонометрического титрования. Исследование фазового состава проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Валовый состав определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV с компьютерным контролем.

Пористость покрyтия может определяться действием реагентов, дающих окрашенные соединения с ионами основного металла или подслоя. В настоящей работе использовался способ наложения фильтровальной бумаги на испытываемую поверхность, пропитанную реактивом (ГОСТ 3247–46). В порах образуется окрашенное соединение; по количеству пятен, приходящихся на единицу поверхности, судили о степени пористости покрyтия.

Толщину покрyтия определяли двумя способами. Первый способ основан на расчете толщины по величине массы осажденного покрyтия. Этот способ дает среднее значение толщины покрyтия и не учитывает наличие пор. Второй способ – микроскопический, при его использовании измеряли толщину по поперечному срезу образца при большом увеличении.

Осаждение проводили в интервале плотностей тока $i = 1...6 \text{ А/дм}^2$, при температурах $T = 20...90 \text{ }^\circ\text{C}$. Рентгенофазовый анализ покрытий показал, что покрытия содержат одну фазу – гомогенный твердый раствор на основе никеля или химическое соединение. Результаты исследования на электронном микроскопе показали, что осаждение сплава носит аномальный характер, так как содержание более электроположительного компонента ниже чем содержание второго компонента вплоть до температур выше $60 \text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 1 приведена зависимость состава сплава от температуры при проведении электроосаждения с плотностью тока 2 А/дм^2 . Таким образом, повышение температуры приводит к росту молярного соотношения никеля и цинка в покрытии вследствие увеличения скорости осаждения никеля, при этом характер осаждения изменяется на нормальный.

Температура оказывала существенное влияние и на размер зерна в покрытии – с ростом температуры зерно становится мельче, а покрытие более гладким и блестящим.

В работе определена общая и открытая пористость. Открытую пористость покрытий определяли методом наложения фильтровальной бумаги, пропитанной раствором гексацианоферрата калия, на обезжиренную поверхность образцов с цинк-никелевым покрытием, таким образом, чтобы между поверхностью детали и бумагой не оставалось пузырьков воздуха. Через 25–30 мин фильтровальная бумага снималась с образцов и высушивалась. Присутствующие в покрытии поры должны

проявиться на фильтровальной бумаге в виде синих точек. Количественно открытая пористость определяется как отношение объема пор, сообщающихся с атмосферой, к полному объему покрытия. Исследования показали отсутствие такого типа пор; таким образом, открытая пористость отсутствует.

О величине общей пористости можно судить по соотношению общего объема пор к полному объему покрытия. В работе сравнивали значения толщины покрытия, определенной разными способами. На рис. 2 приведена зависимость расчетной толщины покрытия от температуры опытов. Толщина была рассчитана на основании взвешивания образцов до и после нанесения покрытий, расчет при этом не предполагает наличия пор. Как видно, толщина немного снижается, что связано, очевидно, с увеличением доли никеля в сплаве.

Для оценки истинной толщины осажденного покрытия был изготовлен шлиф поперечного сечения образца. Для исследования был взят сплав, осажденный в течение 20 мин при $i = 3 \text{ А/дм}^2$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\text{pH} = 5$, образовавшееся покрытие содержит никеля $W_{\text{Ni}} = 24,19 \text{ мас. \%}$, расчетная толщина такого покрытия составляет $\delta_{\text{расч}} = 14,85 \text{ мкм}$.

Шлиф изготавливался вручную с помощью шлифовальной бумаги Р 400 (размер зерна 35 мкм) и Р 240 (размер зерна 58,2 мкм). Результаты, полученные с помощью микроскопа и приведенные на рис. 3, указывают на то, что действительная толщина превышает расчетную более чем в 2 раза, что указывает на то, что объем пор в покрытии составляет

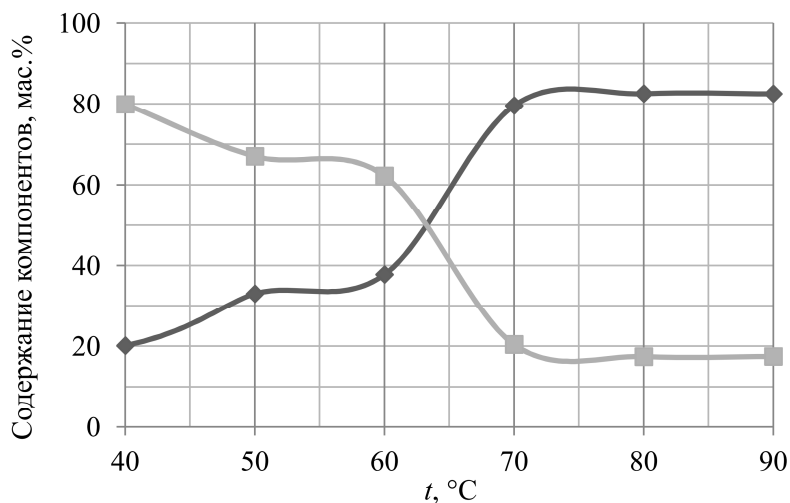


Рис. 1. Содержание компонентов цинк-никелевого сплава в зависимости от температуры

Fig. 1. The content of zinc-nickel alloy components depending on temperature

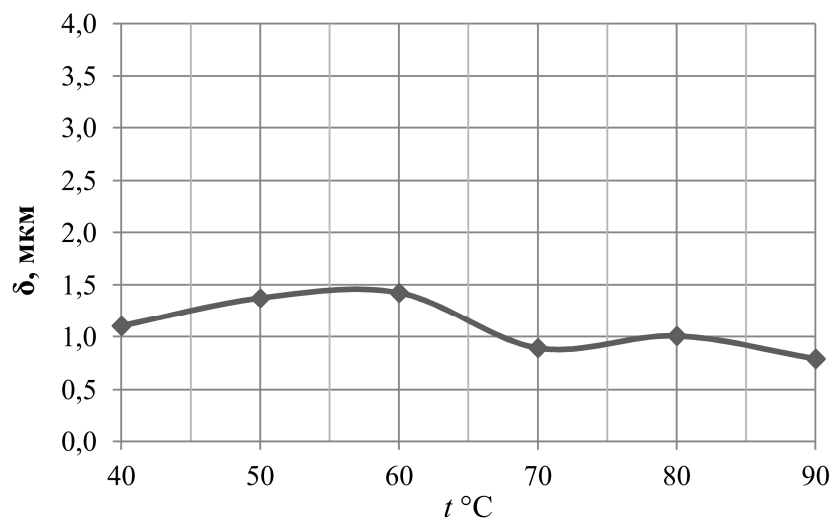


Рис. 2. Зависимость толщины покрытия от температуры при осаждении сплава в течение 10 мин, $i = 2 \text{ A/dm}^2$
Fig. 2. Dependence of the coating thickness on temperature during alloy deposition for 10 min, $i = 2 \text{ A/dm}^2$

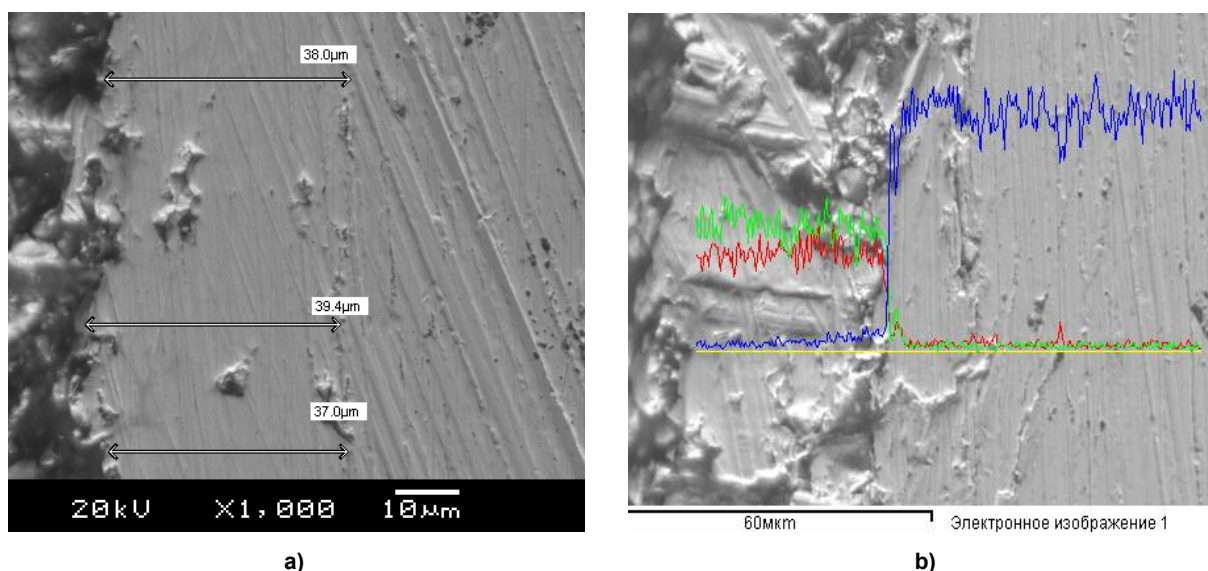


Рис. 3. Микрофотография сканированной поверхности шлифа, увеличение $\times 1000$: а – средняя толщина покрытия $\delta = 37 \dots 38 \text{ мкм}$; б – распределение цинка и никеля в покрытии: зеленый спектр – Zn, красный спектр – Ni, синий спектр – Cu

Fig. 3. Micrograph of the scanned surface of the section, magnification $\times 1000$: а – average coating thickness $\delta = 37 \dots 38 \text{ }\mu\text{m}$; б – distribution of zinc and nickel in the coating: green spectrum – Zn, red spectrum – Ni, blue spectrum – Cu

примерно половину объема всего покрытия. Таким образом, общая пористость составляет около 50 %.

Для изучения процесса осаждения сплава был проведен точечный анализ поперечного сечения образца по всей толщине покрытия (рис. 4).

Полученный состав покрытия приведен в таблице. Видно, что состав осаждающегося

покрытия изменяется от границы с подложкой (точка 9) до внешней поверхности осажденного сплава (точка 1).

Небольшие изменения в составе покрытия по толщине позволяют предположить, что покрытие осаждается послойно, что может быть связано с изменением концентрации компонентов в прикатодном слое и состава подложки.

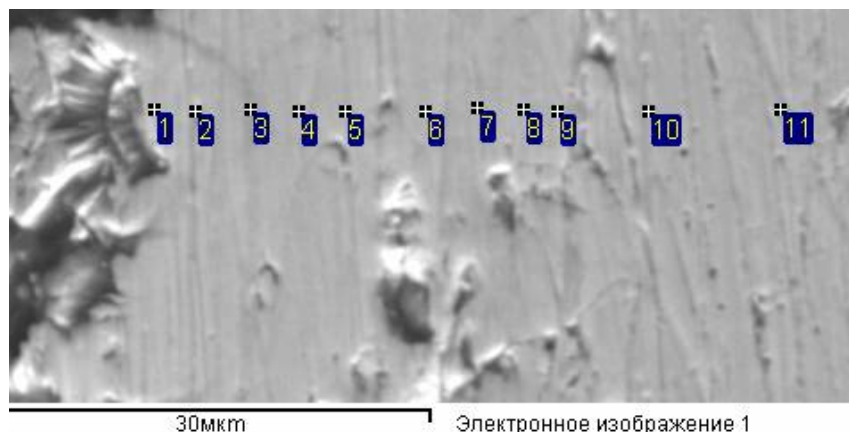


Рис. 4. Микрофотография сканированной поверхности шлифа с участком анализа состава покрытия, увеличение $\times 1000$
Fig. 4. Micrograph of the scanned surface of the section with the area of analysis of the composition of the coating, $\times 1000$ magnification

Состав покрытия на всем участке анализа
Coating composition throughout the analysis area

№ мас. %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ni	24,48	27,83	36,16	28,51	27,51	29,04	27,09	28,61	30,07	–	–
Zn	75,52	72,17	63,84	71,49	72,49	70,96	72,91	71,39	69,93	–	–
Cu	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	100

Заключение

Исследовано влияние температуры на состав гальванических двухкомпонентных покрытий. Установлено, что увеличение температуры повышает содержание никеля в сплаве, изменяя характер осаждения с аномального на нормальный. Толщина покрытия при этом незначительно уменьшается, несмотря на увеличение скорости осаждения.

Определена пористость покрытия, обнаружено, что при отсутствии сквозных пор общая пористость высока и увеличивает толщину покрытия в 2 раза по сравнению с беспористым. Обнаружено небольшое изменение состава покрытия вдоль поперечного сечения в сторону увеличения содержания никеля в направлении от подложки к внешней поверхности.

Список литературы

1. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1977. 96 с.
2. Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов [Электронный ресурс]: пер. с англ. Электрон. изд. Электрон. текстовые данные (1 файл pdf : 441 с.). М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. Систем. требования: Adobe Reader XI; экран 10".
3. Кудрявцев Н.Т., Тюнина К.М., Фигнер С.М. Электролитическое покрытие сплавом цинк-никель для защиты стальных изделий от коррозии // Журнал прикладной химии. 1962. № 5. С. 1035–1043.
4. Вантеев А.Н. Электроосаждение сплава цинк-никель на нестационарных режимах электролиза: дис. ... канд. техн. наук. Пенза, 2005. 205 с.
5. Hansen P.L., Jessen C.Q. The microstructure of electrodeposited Zn–Ni coating // Scr. Met. 1989. Vol. 23. P. 1387–1390.
6. Повышение коррозионной стойкости покрытий из щелочных электролитов путем электрохимического легирования / Ю.М. Лошкарев, В.И. Коробов, В.В. Трофименко, Ф.И. Чмиленко // Защита металлов. 1994. Т. 30, № 1. С. 79–84.
7. Магомедова Э.А. Электроосаждение сплава цинк-никель из аминоклоридных электролитов: дис. ... канд. техн. наук. Пенза, 2002. 155 с.

8. Кудрявцев В.Н., Педан К.С., Ануфриева В.И. Рассеивающая способность слабокислого электролита для осаждения блестящих покрытий цинк-кобальт // Защита металлов. 1991. Т. 27, № 3. С. 474–476.
9. Григорян Н.С. Взаимное влияние компонентов в процессе электроосаждения сплава цинк-никель // Защита металлов. 1989. № 2. С. 288–290.
10. Гаевская Т.В., Бык Т.В., Цыбульская Л.С. Электрохимически осажденные сплавы цинк-никель // Журнал прикладной химии. 2003. Вып. 10. С. 1625–1630.
11. Гусев М.С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоконцентрированных кислых электролитов: дис. ... канд. хим. наук. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. 149 с.
12. Кудрявцев Н.Т. Электроосаждение сплава цинк-никель. М.: Машиностроение, 1970. 216 с.
13. Попович В.А. Скоростные нецианистые электролиты для коррозионно-стойких цинк-никелевых покрытий // Защита металлов. 1981. № 2. С. 223–226.
14. Наливайко Е.В. Закономерности электрохимического соосаждения цинка и никеля в сплав в хлораммонийных электролитах и технологические рекомендации: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 2012. 170 с.
15. Ваграмян Т.А., Григорян Н.С. Некоторые особенности электроосаждения сплава цинк-никель из простого электролита // 31 Intern. Wiss. Koll. T.H. imenau. 1986. С. 205–207.
16. Власов Д.Ю. Обеспечение эксплуатационных свойств покрытий цинком, никелем и сплавом цинк-никель с использованием потенциостатического импульсного электролиза: дис. ... канд. техн. наук. Пенза: Пенз. гос. ун-т, 2014. 201 с.
17. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice // New York and London: Academic Press inc. 1963. Vol. I & II. P. 267–407.
18. К вопросу об аномальном осаждении сплава цинк-никель из сульфатно-хлоридных электролитов / В.И. Харламов, А.А. Вакка, Т.Л. Азарченко, Т.А. Ваграмян // Электрохимия. 1991. № 8. С. 1062–1065.
19. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ.: в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 2001. Т. 1, кн. I. 872 с.
20. Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С., Бык Т.В. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. Минск, 2003. Вып. 2. С. 100–110.

References

1. Vyacheslavov P.M. *Elektroliticheskoye osazhdeniye splyavov* [Electrolytic deposition of alloys]. Leningrad: Mashinostroyeniye, 1977. 96 p. (In Russ.)
2. Gamburg Yu.D., Zangari G. *Theory and practice of metal electrodeposition*. New York: Springer; 2011. DOI: 10.1007/978-1-4419-9669-5
3. Kudryavtsev N.T., Tyunina K.M., Figner S.M. [Electrolytic coating with zinc-nickel alloy to protect steel products from corrosion]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1962;(5):1035–1043. (In Russ.)
4. Vanteyev A.N. *Elektroosazhdeniye splava tsink-nikel' na nestatsionarnykh rezhimakh elektroliza: dis. kand. tekhn. nauk* [Electrodeposition of zinc-nickel alloy in non-stationary modes of electrolysis. Cand. sci. diss.]. Penza; 2005. 205 p. (In Russ.)
5. Hansen P.L., Jessen C.Q. The microstructure of electrodeposited Zn–Ni coating. *Scr. Met.* 1989;23:1387–1390.
6. Loshkarev Yu.M., Korobov V.I., Trofimenko V.V., Chmilenko F.I. [Improving the corrosion resistance of coatings from alkaline electrolytes by means of electrochemical alloying]. *Zashchita metallov*. 1994;30(1):79–84. (In Russ.)
7. Magomedova E.A. *Elektroosazhdeniye splava tsink-nikel' iz aminokhloridnykh elektrolitov: dis. kand. tekhn. nauk* [Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy from Amino-chloride Electrolyte. Cand. sci. diss.]. Penza; 2002. 155 p. (In Russ.)
8. Kudryavtsev V.N., Pedan K.S., Anufriyeva V.I. [Scattering ability of a weakly acidic electrolyte for the deposition of shiny zinc-cobalt coatings]. *Zashchita metallov*. 1991;27(3):474–476. (In Russ.)

9. Grigoryan N.S. [Mutual influence of components in the process of electrodeposition of zinc-nickel alloy]. *Zashchita metallov*. 1989;(2):288–290. (In Russ.)
10. Gaevskaya T.V., Byk T.V., Tsybul'skaya L.S. [Electrochemically Deposited Zinc-Nickel Alloys]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2003;10:1625–1630. (In Russ.)
11. Gusev M.S. *Kineticheskiye zakonomernosti elektroosazhdeniya splavov i kompozitsionnykh elektrokhimicheskikh pokrytiy na osnove tsinka, poluchennykh iz malokontsentrirrovannykh kislykh elektrolitov: dis. kand. khim. nauk* [Kinetic Regularities of Electrodeposition of Alloys and Composite Electrochemical Coatings Based on Zinc Obtained from Low-Concentration Acid Electrolytes. Cand. sci. diss.]. Saratov: Saratov State Technical University; 2008. 149 p. (In Russ.)
12. Kudryavtsev N.T. *Elektroosazhdenie splava tsink-nikel'* [Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy]. Moscow: Mashinostroenie Publ.; 1970. 216 p. (In Russ.)
13. Popovich, V.A. [High-speed non-cyanide electrolytes for corrosion-resistant zinc-nickel coatings]. *Zashchita metallov*. 1981;(2):223–226. (In Russ.)
14. Nalivayko E.V. *Zakonomernosti elektrokhimicheskogo soosazhdeniya tsinka i nikel'ya v splav v khlorammoniynykh elektrolitakh i tekhnologicheskoye rekomendatsii: dis. kand. tekhn. nauk* [Regularities of electrochemical coprecipitation of zinc and nickel into an alloy in chlorammonium electrolytes and technological recommendations]. Novocherkassk; 2012. 170 p. (In Russ.)
15. Vagramyan T.A., Grigoryan N.S. [Some Features of the Electrodeposition of a Zinc-Nickel Alloy from a Simple Electrolyte]. In: *31 Intern. Wiss. Koll. T.H. limenau*; 1986. P. 205–207. (In Russ.)
16. Vlasov D.Yu. *Obespecheniye ekspluatatsionnykh svoystv pokrytiy tsinkom, nikel'em i splavom tsink-nikel' s ispol'zovaniyem potentsiostaticheskogo impul'snogo elektroliza: dis. kand. tekhn. nauk* [Ensuring the operational properties of coatings with zinc, nickel and zinc-nickel alloy using potentiostatic pulsed electrolysis. Cand. sci. diss.]. Penza: Penza State University; 2014. 201 p. (In Russ.)
17. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice*. New York and London: Academic Press inc.; 1963. Vol. I & II. P. 267–407.
18. Kharlamov V.I., Vakka A.A., Azarchenko T.L., Vagramyan T.A. [To the question of anomalous deposition of zinc-nickel alloy from sulfate-chloride electrolytes]. *Elektrokhiymiya*. 1991;(8):1062–1065. (In Russ.)
19. *Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskikh sistem: sprav.: v 3 t. T. 1, kn. I*. [Diagrams of the state of binary metal systems: Handbook. In 3 volumes. Vol. 1, book 1]. Moscow: Mashinostroyeniye; 2001. 872 p. (In Russ.)
20. Gayevskaya T.V., Tsybul'skaya L.S., Byk T.V. [Formation, structure and properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys]. *Khimicheskiye problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologii: sb. st.* Minsk. 2003;2:100–110. (In Russ.)

Информация об авторах

Штин Светлана Валентиновна, канд. хим. наук, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; shtinsv@susu.ru.

Полунин Данила Алексеевич, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; polinin2000@mail.ru.

Цикин Артем Сергеевич, студент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия; artemvips@mail.ru.

Information about the authors

Svetlana V. Shtin, Cand. Sci. (Chem.), Ass. Prof. of the Department of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; shtinsv@susu.ru.

Danila A. Polunin, Student of the Department of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; polinin2000@mail.ru.

Artem S. Tsikin, Student of the Department of Materials Science and Physical Chemistry of Materials, South Ural State University, Chelyabinsk, Russia; artemvips@mail.ru.

Статья поступила в редакцию 01.03.2022

The article was submitted 01.03.2022