

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: ruslanfelix@yandex.ru

Исследованы процессы электроосаждения сплавов цинк-никель из щелочных электролитов на основе триэтанолamina. Показана возможность получения доброкачественных электролитических покрытий в интервале плотностей тока от 0,5 до 5,0 А/дм².

Ключевые слова: гальванические покрытия, электролитические сплавы, никель, цинк

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические цинковые покрытия. При этом введение в антикоррозионные покрытия металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии, поскольку соответствующие бинарные сплавы характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем указанные индивидуальные металлы [1]. В частности, повышение коррозионной стойкости цинкового покрытия с сохранением его электроотрицательности по отношению к защищаемому металлу может быть достигнуто путем легирования цинка никелем, образующим с цинком интерметаллическое соединение. При этом цинк-никелевые покрытия остаются светлыми более продолжительное время, чем цинковые покрытия: по-видимому, никель придает покрытию некоторую пассивность, так как пассивирование цинк-никелевых покрытий не приводит к существенному повышению коррозионной стойкости [2]. В то же время, несмотря на постоянно совершенствующиеся технологии нанесения указанных покрытий, проблема осаждения сплавов Zn-Ni остается одной из наиболее сложных в гальванотехнике.

Ранее нами была рассмотрена возможность получения защитных цинк-никелевых покрытий из хлористо-аммонийных, сульфаматных, оксалатных и пирофосфатных электролитов [3-5]. В настоящей работе приведены результаты исследования процессов электролитического осаждения сплавов цинк-никель из щелочных комплексных электролитов на основе триэтанолamina.

Растворы электролитов готовили из реактивов марки «ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Электроосаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл. В качестве катодов использовали образцы из стали 08кп. Подготовка образцов включала обезжиривание в

растворе, содержащем 20 г/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 3 г/л синтанола ДС-10, при температуре 60-65 °С (15 мин) и травление в 10% растворе HCl с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом соответственно согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88. Состав покрытия определяли методом энергодисперсионного анализа (EDS) на приборе Phenom ProX. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1, в качестве задатчика потенциала использовали программатор ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно водородного электрода. Выход по току рассчитывали по методике [6]. Микротвердость покрытий определялась на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76. Определение величин тока коррозии пары покрытие – железо (сталь 08кп) было выполнено при 25 °С в 5% растворе хлорида натрия в соответствии с рекомендациями [7].

Результаты выполненных исследований показывают, что из исследуемых электролитов (таблица) возможно получение доброкачественных осадков сплавов цинк-никель в интервале плотностей тока от 0,5 до 5,0 А/дм². Покрытия, осаждаемые из указанных электролитов, получают равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. Электроосаждение протекает с большой катодной поляризацией (рис.1), способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий цинк-никелевых сплавов.

В рабочем интервале катодных плотностей тока 1-5 А/дм² наибольшая поляризация и поляризуемость характерна для электролитов №1 и №2, что вероятно связано с ростом концентрации никельсодержащих ионов в электролите, разряжаю-

щихся с большими затруднениями, чем ионы цинка. При увеличении концентраций ТЭА и щелочи (электролит №4) поляризация увеличивается до плотности тока 1 А/дм², а затем в рабочем интервале плотностей тока потенциал становится положительнее, чем в случае электролитов №1 и №2, что вероятно связано с относительно низкой концентрацией никельсодержащих ионов в электролите.

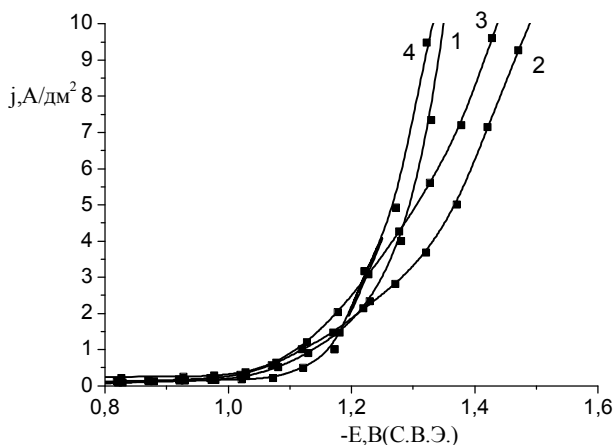


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые электролитов №1-№4

Fig. 1. Potentiostatic polarization curves of 1-4 electrolytes

Таблица

Составы исследуемых электролитов, моль/л

Table. Electrolyte compositions under study, mol/L

Электролиты	№1	№2	№3	№4
NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,05	0,03	0,025	0,02
ZnO	0,10	0,10	0,10	0,14
NaOH	2,25	2,25	2,25	3,0
ТЭА	0,36	0,36	0,36	0,60
Содержание никеля в покрытии, % ат.	20,1	11,6	8,7	11,0
Плотность тока коррозии, мкА/см ²	0,10	0,19	0,24	0,23

С целью сопоставления коррозионной стойкости полученных цинк-никелевых покрытий были определены величины плотности тока коррозии цинк-никелевых покрытий, полученных из электролитов №1-4 (таблица), и цинкового покрытия, полученного из цинкатного электролита состава: ZnO – 0,17; NaOH – 2,75, импульс-Ц2 – 11 мл/л (плотность тока коррозии цинкового покрытия, полученное из указанного цинкатного электролита, составляет 1,51 мкА/см²). Коррозионная стойкость цинк-никелевых покрытий существенно превышает коррозионную стойкость цинкового нелегированного покрытия.

Микротвердость сплавов цинк-никель из исследованных щелочных электролитов возрастает с увеличением содержания никеля в сплаве и

находится в интервале от 3226 (электролит №4) до 6032 МПа (электролит №1). Цинк-никелевые покрытия, полученные из щелочных электролитов, имеют мелкокристаллическую равномерную структуру, полученную за счет электроосаждения цинка и никеля из триэтаноламиновых комплексов (рис. 2).

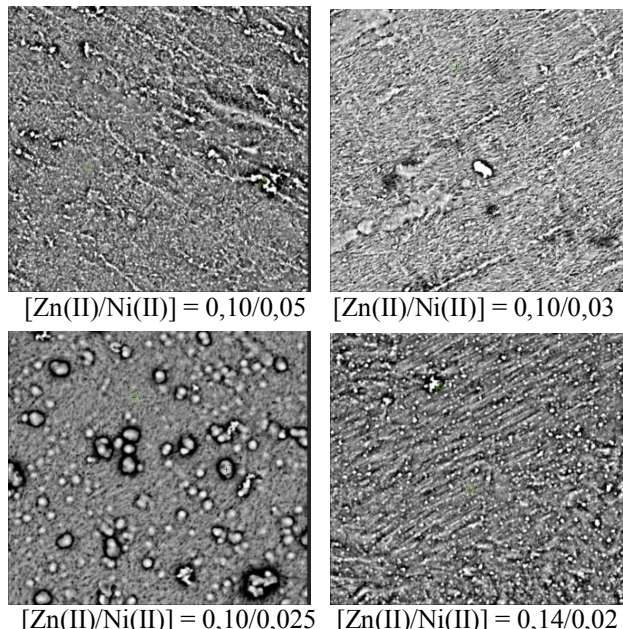


Рис. 2. Микроструктура покрытий Zn-Ni, полученных из щелочных электролитов

Fig. 2. Microstructure of Zn-Ni coatings obtained from alkaline electrolytes

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в соответствии с госзаданием Министерства образования и науки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Окулов В.В.** Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус. 2008. 252 с.;
Okulov V.V. Zinc plating. Technics and technology. M.: Globus. 2008. 252 p. (in Russian).
2. **Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.** Никелирование. М.: РХТУ. 2014. 192 с.;
Maмаev V.I., Kudryavtzev V.N. Nickel plating. M.: RHTU. 2014. 192 p. (in Russian).
3. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 114-115;
Shekhanov R.F., Gridchin S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 3. P. 114-115 (in Russian).
4. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 10. С. 95-97;
Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balsasov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 10. P. 95-97 (in Russian).
5. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Румянцев К.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 47-50;

- Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V., Romyantseva K.E. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 8. P. 47-50 (in Russian).
6. Бахчисарайцян Н.Г., Борисоглебский Ю.В., Буркат Г.К. Практикум по прикладной электрохимии. Л.: Химия. 1990. 304 с.;
Bakhchisarayatsyan N.G., Borisoglebskiy Yu.V., Burkat G.K. Practicum on applied electrochemistry. L: Khimiya. 1990. 304 p. (in Russian).
7. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 416 с.;
Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and protection from corrosion. M.: FIZMATLIT. 2010. 416 p. (in Russian).

УДК 541.138

А.В. Колесников

КАТОДНЫЕ И АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА ЦИНКА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

(Челябинский государственный университет)
[e-mail:avkzinc-gu@yandex.ru](mailto:avkzinc-gu@yandex.ru)

Исследованы катодные и анодные процессы в растворах сульфата цинка в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и фоновых растворов сульфата натрия в широкой области потенциалов. Показано, что анионные ПАВ увеличивают анодный ток, а катионные уменьшают. Дано объяснение величины анодного тока в присутствии анионоактивных ПАВ и снижению в присутствии катионоактивных ПАВ. Экспериментальными данными и термодинамическими расчетами показано, что причина отсутствия влияния ПАВ на величины катодного тока для электролитов с фоновым раствором сульфата натрия, вероятно, связана с процессами восстановления сульфатов.

Ключевые слова: катодные и анодные процессы, сульфат цинка, ПАВ, катодный ток

ВВЕДЕНИЕ

Исследованиям электроосаждения цинка из сульфатных растворов посвящены многочисленные работы [1-7]. В [1] изучено влияние поверхностно-активных высокомолекулярных флокулянтов, имеющих различную величину и плотность заряда, на процесс электровосстановления цинка с использованием хронопотенциометрических данных и поляризационных кривых. В работе [2] проведен расчет токов обмена по результатам катодной поляризации при снятии хронопотенциометрических кривых. Изучено влияние на электрохимические процессы добавки анионного поверхностно-активного вещества (АПАВ) лигносульфоната. Показана возможность эффективного использования лигносульфоната в смеси с костным клеем в процессе электролиза цинка.

В монографии [8] указывается, что для уменьшения объемного сопротивления раствора и уменьшения емкостного тока следует проводить электрохимические исследования при концентрации

фоновых растворов не менее 0,5 моль/л. Галус З. отмечает [9], что для исключения возможности миграционного переноса в исследуемый раствор вводится основной электролит в концентрации, превышающей, по крайней мере, на два порядка концентрацию деполяризатора.

В литературе к настоящему времени недостаточно освещен вопрос влияния катионо- и анионоактивных ПАВ, используемых на электролитных заводах для улучшения показателей электролиза и отстаивания пульпы, на катодные и анодные процессы. Отсутствуют данные влияния при этом фоновых растворов, используемых для исключения миграционного переноса в электродном процессе.

Целью настоящей работы было изучение катодных и анодных процессов в растворах сульфата цинка в присутствии ПАВ и фоновых растворов сульфата натрия в области потенциалов от -400 до -1400 мВ по стандартному водородному электроду.