



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2962>

Поступила в редакцию 08.03.2020

Принята к публикации 15.04.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 544.654.2

Катодное осаждение цинк-никелевых покрытий из низкоконцентрированного аммиачно-хлоридного электролита с высоким содержанием глицина

©2020 О. А. Козадеров[✉], К. Е. Тинаева, А. Е. Тинаева, Д. В. Бурляев

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Установлены кинетические закономерности синтеза, химический состав и морфология цинк-никелевых покрытий, электролитически получаемых из низкоконцентрированных (0.04 M ZnCl₂, 0.08 M NiCl₂) аммиачных и аммиачно-глицинатных хлоридных растворов. С применением нестационарных электрохимических методов (циклическая вольтамперометрия, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала) найдено, что катодное осаждение сплавных Zn–Ni покрытий независимо от наличия глицина в аммиачно-хлоридном электролите лимитируется диффузионным массопереносом ионов, электрохимическое восстановление которых (стадия переноса заряда) является необратимым. Введение глицина в электролит в относительно высокой концентрации (0.3 M) способствует получению более гладких покрытий, что подтверждается методом растровой электронной микроскопии. При этом по данным рентгеноспектрального микроанализа атомная доля никеля в потенциостатически осаждаемом покрытии повышается в среднем на 9.7 %. Вероятно, изменение химического состава является причиной существенного снижения (в среднем на ~15 %) выхода по току при добавлении глицина в электролит, поскольку способствует ускорению побочной катодной реакции выделения водорода.

Ключевые слова: электроосаждение, цинк-никелевые покрытия, аммиачный электролит, глицин, выход по току, вольтамперометрия.

Для цитирования: Козадеров О. А., Тинаева К. Е., Тинаева А. Е., Бурляев Д. В. Катодное осаждение цинк-никелевых покрытий из низкоконцентрированного аммиачно-хлоридного электролита с высоким содержанием глицина. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020;22(3): 320–326. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2962>

1. Введение

Гальванические цинковые покрытия, выступающая анодом в паре «цинк-железо», обеспечивают эффективную противокоррозионную защиту сталей [1]. Защитное действие покрытия сохраняется и при наличии на оцинкованных деталях царапин и открытых участков. В условиях влажной атмосферы при наличии углекислого газа и хлоридов оно усиливается за счет образования на поверхности плотного слоя, состоящего из оксида ZnO, основных солей сложного состава (включая симонколлеит Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O и гидро-

цинкит 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂) и других продуктов атмосферной коррозии цинка [2]. Преимуществом электролитических цинк-содержащих сплавов в сравнении с монометаллическими покрытиями является сочетание полезных свойств двух и более металлов, катодно осаждающихся из раствора электролита. Как результат, такие покрытия зачастую обладают более высокой коррозионной стойкостью в агрессивных средах. Особый интерес представляют цинк-никелевые покрытия, которые характеризуются низким количеством образующихся продуктов коррозии и отвечают высоким требованиям по защите стали от коррозии [3, 4]. При переходе от цинкового к цинк-

✉ Козадеров Олег Александрович,
e-mail: ok@chem.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

никелевым покрытиям при содержании никеля 8–17 % наблюдается 3–10 кратное увеличение коррозионной стойкости [5], а также снижается наводороживание стали [4]. Защитные свойства Zn,Ni-покрытий сохраняются и при повышенных температурах, а также при контакте с алюминиевыми сплавами.

Электролитическое формирование цинк-никелевых сплавов протекает по механизму «аномального» соосаждения [6], при котором скорость осаждения более электроположительного никеля ниже, чем цинка. Как следствие, покрытия, полученные из раствора электролита с эквивалентными концентрациями ионов никеля и цинка, характеризуются относительно меньшим содержанием никеля [7]. Дополнительно регулируя содержание солей никеля и цинка в растворе электролита, можно добиться требуемой концентрации металлов в сплавном покрытии, оптимальной для эффективной защиты стальной подложки от коррозионного разрушения.

С высоким выходом по току Zn и Ni осаждаются из сульфатных, хлоридных и сульфатно-хлоридных электролитов, при этом могут быть получены цинк-никелевые покрытия в широком диапазоне легирующего компонента – никеля. Покрытия с содержанием никеля 10–15 %, оптимальным с точки зрения как противокоррозионных свойств, так и устойчивости по отношению к водородному охрупчиванию, получают из промышленных аммиакатных электролитов, обладающих высокой рассеивающей способностью [8], но отличающихся достаточно высокой концентрацией компонентов.

Изменение концентрации ионов осаждаемых металлов, а также введение органических добавок в раствор электролита дает возможность оптимизировать процесс соосаждения металлов посредством изменения условий комплексообразования и формировать покрытия с улучшенными функциональными свойствами, включая повышенную коррозионную стойкость, низкую пористость, блеск. В данной работе исследуется процесс соосаждения цинка и никеля из электролита с относительно невысоким содержанием хлоридов металлов (0.04 M ZnCl₂, 0.08 M NiCl₂). В то же время в качестве дополнительной (наряду с аммиаком) комплексообразующей добавки используется аминокислота (глицин), концентрация которой в растворе достаточно высока (0.3 M). Преимуществом глицина является буферное действие за счет способности к протонированию/депротонированию, а также возможность адсорбции как на положительно,

так и на отрицательно заряженной поверхности электрода, которую обеспечивает биполярный характер ионов глицина в водных растворах [9].

Целью работы является установление кинетических закономерностей катодного осаждения, определение химического состава и морфологии цинк-никелевых покрытий, электролитически осаждаемых из низкоконцентрированных аммиакатных и аммиакатно-глицинатных хлоридных растворов.

2. Экспериментальная часть

Цинк-никелевый сплав катодно осаждали на Au- или Cu-подложку при комнатной температуре из приготовленного на бидистиллированной воде слабокислого аммиачно-хлоридного раствора следующего состава (моль/л): хлорид цинка – 0.04; хлорид никеля – 0.08; хлорид аммония – 2, без глицина (аммиакатный электролит осаждения, pH = 3.4) и с добавлением глицина в концентрации 0.3 моль/л (аммиакатно-глицинатный электролит осаждения, pH = 4.1).

Область потенциалов катодного осаждения металлов и их анодного растворения в электролитах осаждения определяли методом циклической вольтамперометрии. Поляризационные кривые регистрировали в потенциодинамическом режиме со скоростью сканирования потенциала $V = dE/dt = 10$ мВ/с от бестокового значения $E(0) \approx 400$ мВ в катодную область до $E_c = -1200$ мВ, а затем обратно до $E_a = 200$ мВ по шкале стандартного водородного электрода (ст.в.э.). Кинетические закономерности процесса электроосаждения устанавливали с применением метода вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, регистрируя катодные поляризационные кривые при разных скоростях сканирования V в интервале потенциалов от $E(0)$ до E_c . Рабочим электродом в потенциодинамических измерениях являлся золотой электрод, который предварительно промывали бидистиллированной водой, полировали на замше с применением водной суспензии оксида магния, обезжиривали этиловым спиртом, сушили в токе аргона.

Цинк-никелевые покрытия толщиной 4÷5 мкм получали в потенциостатическом режиме катодной поляризации медного электрода при потенциалах осаждения $E_{dep} = -1000, -900, -880, -860$ мВ (по шкале ст.в.э.). Рабочий электрод – медную пластину геометрической площадью 1 см² – предварительно промывали бидистиллированной водой, обезжиривали этанолом, сушили в токе аргона. Выход по току определяли гравиметрически, используя данные о

разнице масс медной пластины до и после электроосаждения, а также о пропущенном при этом электрическом заряде.

Потенциодинамические и потенциостатические измерения проводили с помощью компьютеризированного потенциостатического комплекса IPC-PRO L. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платиновая пластина. Измерения проводили при комнатной температуре в условиях естественной аэрации, без перемешивания раствора.

Морфологию поверхности полученных покрытий оценивали и характеризовали по данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM-6380LV). Химический состав покрытий определяли методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА) (система INCA 250). Результаты РЭМ- и РСМА-исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (<http://ckp.vsu.ru>).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на золотом электроде в аммиакатном и аммиакатно-глицинатном растворах. Видно, что потенциал катодного максимума (К) при добавлении глицина смещается в положительном направлении приблизительно на 30–40 мВ. Положение максимумов на анодной ветви циклограммы (A_1 , A_2 , A_3) без добавле-

ния глицина и с глицином практически не изменяется. Согласно [10] анодные пики соответствуют растворению фаз различного химического состава. Следовательно, можно предположить, что введение глицина в раствор электролита практически не влияет на фазовый состав покрытия. По данным [10] пик A_1 , вероятно, соответствует окислению металлического Zn, пик A_2 – его растворению из цинк-никелевой фазы, а максимум A_3 – анодному окислению фазы никеля, сформированной в результате селективного растворения цинка при более отрицательных потенциалах. Следует заметить, что высота пиков для раствора с глицином заметно меньше, чем без его добавления. Учитывая, что площадь под анодными максимумами пропорциональна количеству осаждаемых металлов, можно предположить, что наблюдаемый эффект обусловлен снижением скорости электроосаждения из-за затруднения разряда глицинатных комплексов металлов на катоде, например, из-за электростатического отталкивания от отрицательно заряженной поверхности [6].

С увеличением скорости сканирования максимальный ток катодного осаждения ($i_{\text{макс}}$) растет, а потенциал максимума ($E_{\text{макс}}$) смещается в отрицательную область независимо от наличия глицина в электролите (рис. 2). При этом растут и токи побочного катодного процесса - реакции выделения водорода.

Зависимость $i_{\text{макс}}$ от скорости сканирования потенциала линейаризуется в $i_{\text{макс}}, V^{1/2}$ -координатах Рендлса–Шевчика (рис. 3). Согласно теории

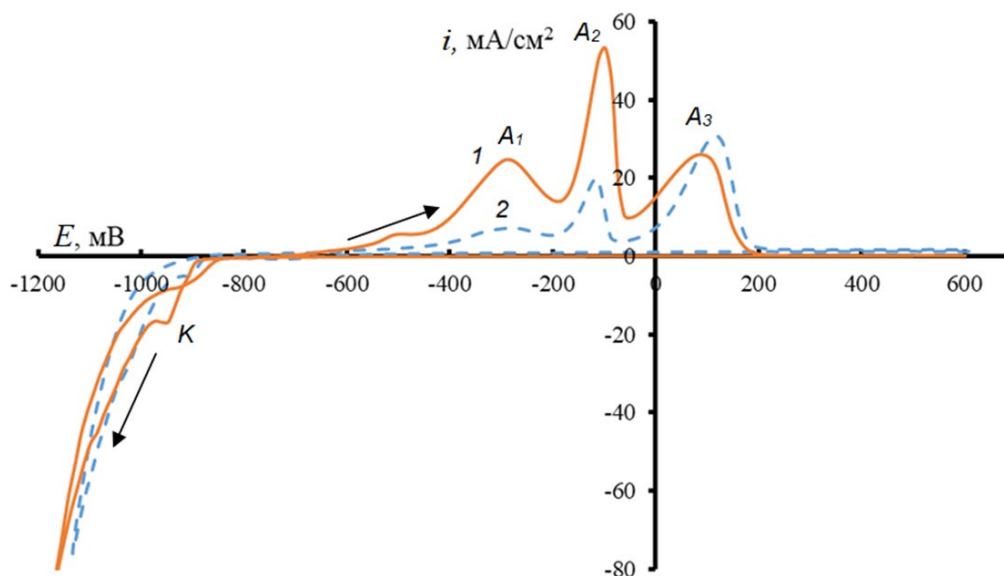


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на золоте в $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl} + x \text{ M NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ при $x = 0$ (1) и 0.3 (2)

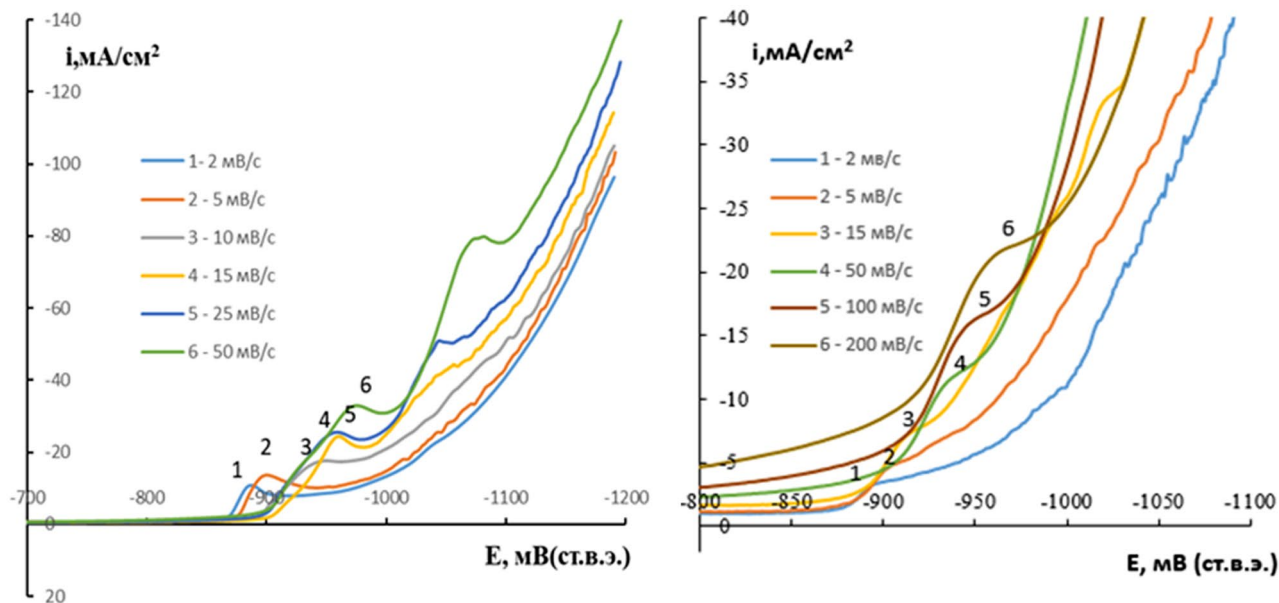


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые осаждения Zn,Ni-сплава из 0.04 M $ZnCl_2$ + 0.08 M $NiCl_2$ + 2 M NH_4Cl + x M NH_2CH_2COOH при x = 0 (а) и 0.3 (б), полученные при разных скоростях сканирования потенциала

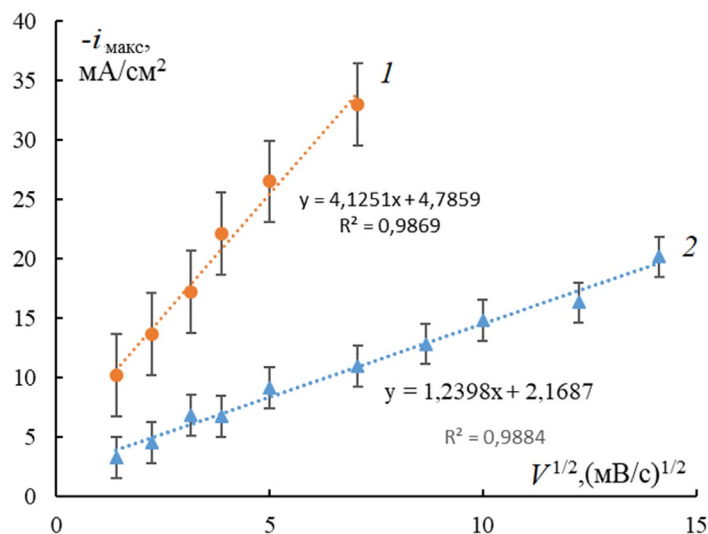


Рис. 3. Зависимость плотности максимального тока катодного осаждения Zn,Ni-сплава из 0.04 M $ZnCl_2$ + 0.08 M $NiCl_2$ + 2 M NH_4Cl + x M NH_2CH_2COOH при x = 0 (1) и 0.3 (2) от скорости сканирования потенциала в координатах Рендлса–Шевчика

вольтамперометрии электрохимических процессов [11], это свидетельствует о наличии затруднений нестационарного диффузионного массопереноса. Следует заметить, что кривые не экстраполируются в начало координат, что указывает на протекание побочных процессов (очевидно, выделения водорода). Отсекаемый на оси ординат отрезок, отвечающий скорости таких процессов, заметно снижается при добавлении глицина в раствор электролита осаждения.

В свою очередь, зависимость потенциала максимума на катодной вольтамперограмме

от скорости сканирования потенциала (рис. 4) спрямляется в логарифмических координатах. Согласно [11] это позволяет сделать вывод о необратимости стадии переноса заряда.

Анализ морфологии покрытий, полученных осаждением при постоянном катодном потенциале (рис. 5), показывает, что из аммиачно-хлоридного раствора без добавки глицина формируются мелкозернистые цинк-никелевые осадки. При этом размер зерен увеличивается при сдвиге катодного потенциала в отрицательном направлении. В то же время введение аминок-

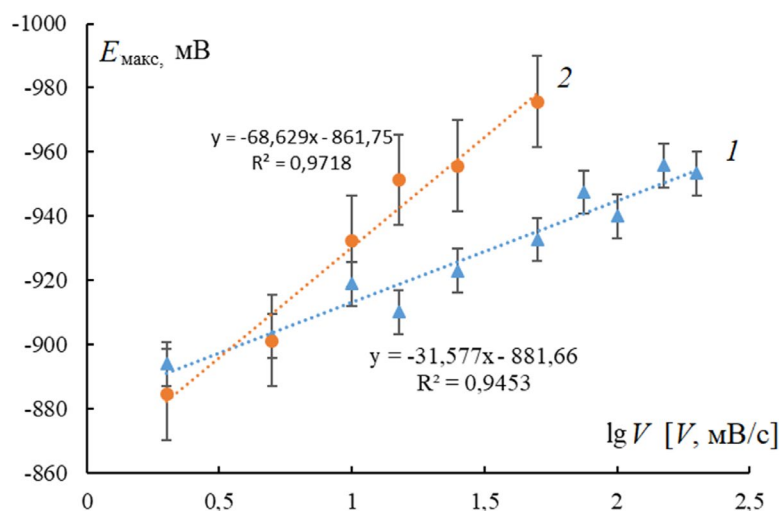


Рис. 4. Зависимость потенциала максимума катодного осаждения Zn,Ni-сплава из 0.04 M ZnCl₂ + 0.08 M NiCl₂ + 2 M NH₄Cl + x M NH₂CH₂COOH при x = 0 (1) и 0.3 (2) от скорости сканирования потенциала

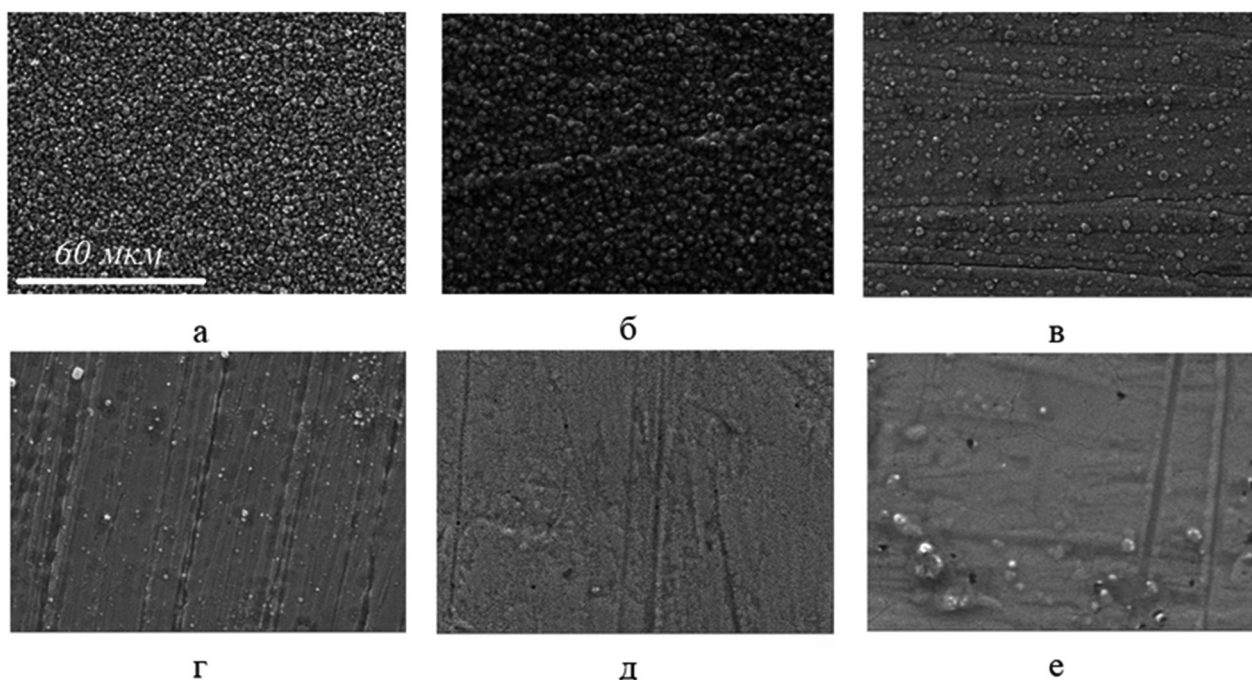


Рис. 5. РЭМ-микрофотографии поверхности цинк-никелевых покрытий, полученных из аммиакатного (а, б, в) и аммиакатно-глицинового (г, д, е) электролитов при разных потенциалах: $E_{\text{dep}} = -860$ мВ (а, г); -880 мВ (б, д); -900 мВ (в, е)

сусной кислоты в электролит позволяет получать значительно более гладкие покрытия независимо от значения E_{dep} .

Важно отметить, что по данным рентгено-спектрального микроанализа добавка глицина увеличивает содержание никеля в покрытии в среднем на 9.7 ат. % (табл. 1). При этом покрытия, полученные из аммиакатного электролита, преимущественно содержат цинк, несмотря на его малую концентрацию в электролите (0.04 M ZnCl₂).

Максимальный выход по току получен при одном и том же электродном потенциале ($E_{\text{dep}} = -880$ мВ) в аммиачно-хлоридных электролитах без глицина и с его добавкой. При этом выход по току цинк-никелевых покрытий, полученных из аммиакатно-глицинового электролита, значительно меньше (в среднем на ~15 %), чем в случае аммиачно-хлоридного электролита без добавки глицина. Вероятно, увеличение атомной доли никеля в покрытии способствует росту скорости побочного катодного процес-

Таблица 1. Выход по току цинк-никелевых покрытий, полученных из аммиакатного (числитель) и аммиакатно-глицинатного (знаменатель) электролитов

E_{dep} , мВ	Атомная доля Ni, %	Выход по току, %
-1000	35.2 / -	57.4 / -
-900	10.1 / 17.3	73.3 / 70.9
-880	10.1 / 17.0	94.2 / 74.6
-860	6.3 / 21.3	88.6 / 66.0

са – выделения водорода, что и приводит к снижению выхода по току.

4. Выводы

Кинетика процесса электроосаждения цинк-никелевых покрытий из водного низкоконцентрированного (0.04 М ZnCl_2 , 0.08 М NiCl_2) аммиачно-хлоридного слабокислого (рН 3–4) раствора при добавлении глицина не изменяется: лимитирующей стадией является диффузионный массоперенос, при этом стадия переноса заряда является необратимой. Введение в электролит глицина в относительно высокой концентрации (0.3 М) привело к существенному замедлению процесса электроосаждения цинк-никелевого сплава, увеличению содержания никеля в покрытии в среднем на 9.7 ат. % и улучшению его декоративных характеристик. Выход по току в растворе с добавкой глицина заметно уменьшился, предположительно, вследствие ускорения побочных процессов, например, реакции выделения водорода, обусловленного сравнительно более высоким содержанием никеля по сравнению с цинк-никелевыми покрытиями, полученными из аммиачно-хлоридного электролита, не содержащего глицин.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Шеханов Р. Ф., Гридчин С. Н., Балмасов А. В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из щелочных комплексных электролитов. *Известия ВУЗОВ. Сер. химия и хим. технология*. 2016;59(1): 51–53. DOI: <https://doi.org/10.6060/tcct.20165901.5296>
2. Мамаев В. И. *Функциональная гальванотехника*. Киров: ВятГУ; 2013. 208 с.
3. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Бык Т. В. Формирование, структура и свойства электрохи-

мически осаждаемых цинк-никелевых сплавов. *Химические проблемы создания новых материалов и технологий*. 2003;(2): 100–110. Режим доступа: <http://elib.bsu.by/handle/123456789/31638>

4. Баптишта Э., Прайкшат П., Рёш М., Серов А. Н. Защитные покрытия сплавом цинк-никель. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2012;(1): 29–31. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17588284>

5. Майзелис А. А., Артеменко В. М., Байрачный Б. И., Любимов, А. И., Прогляда С. А., Каплун А. В. Электроосаждение функциональных цинк-никелевых пленок. Современные электрохимические технологии и оборудование: *Материалы международной научно-технической конференции, 28–30 ноября 2017, Минск*. Минск: БГТУ; 2017. с. 190–193. Режим доступа: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/23837>

6. Гамбург Ю. Д., Зангари Дж. *Теория и практика электроосаждения металлов*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний; 2015. 438 с.

7. Штин С. В., Габидулин В. В., Юсупова Л. И. Исследование состава и структуры цинк-никелевых покрытий, осажденных из слабокислого электролита на железный подслои. *Вестник ЮУрГУ. Сер. Металлургия*. 2016;(4): 147–153. DOI: <https://doi.org/10.14529/met160417>

8. Бобрикова И. Г., Чёрная Е. В. Закономерности электроосаждения сплава цинк-никель в аммиакатных электролитах. *Известия ВУЗОВ. Сер. технические науки*. 2011;(5): 112–115. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17027116>

9. Березин Н. Б., Гудин Н. В., Филиппова А. Г., Чевела В. В., Межевич Ж. В., Яхьяев Э. Д., Сагдеев К. А. *Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений*. Казань: изд-во Казан. гос. технол. ун-та; 2006. 276 с.

10. Elkhatab F., Sarret M., Miiller C. Chemical and phase compositions of zinc + nickel alloys determined by stripping techniques. *J. Electroanal. Chem.* 1996;404(1): 45–53. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04359-4](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04359-4)

11. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. *Электрохимия*. М.: Химия; 2001. 624 с.

Информация об авторах

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Тинаева Ксения Евгеньевна, студентка кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: tinaeva.98@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-4244-3657>.

Тинаева Алина Евгеньевна, студентка кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: lina.tinaeva.98@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-1382-6728>.

Бурляев Дмитрий Викторович, аспирант кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: dimn0@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-3826-686X>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.