

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ Ni,Zn-СПЛАВА, ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО ИЗ СУЛЬФАТНО-АММОНИЙНОГО РАСТВОРА

© 2018 Ю. И. Марыгина, И. В. Протасова, С. А. Калужина

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: marigina-yulia@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2018

Аннотация. Хронопотенциометрическим и рентгенофазовым анализом показано, что никель-цинковое покрытие толщиной 1.1 мкм, осажденное на гладкую никелевую пластину в потенциостатических условиях $E_k = -1.050$ В из сульфатно-аммонийного электролита, содержит интерметаллические фазы NiZn и NiZn₃. При помощи сканирующей электронной микроскопии установлено, что Ni,Zn-сплав осаждается равномерно по всей поверхности электрода, и молярное соотношение Ni и Zn составляет 1:4. По данным атомно-силовой микроскопии размер частиц дисперсного никеля составляет 40–60 нм.

Ключевые слова: Ni-Zn сплав, рентгенофазовый анализ, хронопотенциометрический метод, атомно-силовая микроскопия, интерметаллические соединения, сканирующая электронная микроскопия.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/481>

ВВЕДЕНИЕ

Электроосажденные Ni,Zn-сплавы находят все более широкое применение как защитные (противокоррозионные) покрытия в различных отраслях промышленности. Их использование позволяет решить проблемы, возникающие при получении гальваноосадков никеля и цинка [1], они не проявляют токсичности, характерной для кадмиевых покрытий [2]. Особенность Ni,Zn-сплавов состоит в том, что после модификации путем удаления менее благородного компонента, они могут использоваться в качестве катализаторов, активность которых зависит от их дисперсности и фазового состава исходного электролитического сплава [3]. Состав сплава и морфология его поверхности зависят от электролитического раствора и режима осаждения [1, 4–11]. Известно, что Ni,Zn-сплавы осаждаются с образованием различных интерметаллических соединений [4].

Цель настоящей работы состоит в оценке фазового состава и морфологических параметров электролитического Ni,Zn-покрытия на никелевой подложке, осажденного из сульфатно-аммонийного электролита до и после его модификации в растворе NaOH.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как данный сплав планируется в дальнейшем использовать как основу для создания мелкокристаллического никелевого электрокатализатора, то по результатам анализа имеющихся исследований [1, 4–11] выбраны условия и состав раствора осаждения, при которых прогнозировалось формирование Ni,Zn-покрытия, включающего интерметаллические соединения с высоким содержанием цинка.

В экспериментах использован раствор осаждения (рН 10.1±0.1) состава (г/л): ZnSO₄·7H₂O – 57.6; NiSO₄·7H₂O – 56.2; NH₄Cl – 27 [1]; NH₃ (25%) – 200 мл. Теоретический анализ состава электролита осаждения показал, что при заданной концентрации аммиака ионы никеля связываются в комплекс [Ni(NH₃)₆]²⁺, а ионы цинка — [Zn(NH₃)₄]²⁺ [12, 13].

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами в условиях естественной аэрации электролита. Роль электрода сравнения выполнял насыщенный хлоридсеребряный электрод ($E = +0.200$ В), вспомогательного – Pt. Все потенциалы приведены по шкале нормального во-

дородного электрода (н. в. э.). В качестве рабочих электродов использованы: плоский электрод из поликристаллического никеля (99.98 %) (площадью 1 и 2 см²) и модифицированное никель-цинковое покрытие (Ni-Zn)*.

Электроосаждение Ni,Zn-сплава осуществлялось в потенциостатическом режиме при –1.200, –1.150, –1.100 В в течение 300 и 600 секунд. В процессе осаждения регистрировали ток, а затем по хроноамперограммам рассчитывали пропущенный катодный заряд. Толщину покрытия оценивали с помощью микроинтерферометра МЕИ-4 с точностью ±0.01 мкм. Для определения фазового состава и морфологических характеристик покрытия использован комплекс независимых электрохимических и физических методов: хронопотенциометрический, вольтамперометрический (IPC-Compact), рентгенофазовый анализ (Emprean B.V.), атомно-силовая (SOLVER P47) и сканирующая электронная микроскопия (JSM 6380LV (Япония)).

Обработку результатов атомно-силовой микроскопии осуществляли в программе Gwiddion. В качестве характеристических параметров шероховатости использовали R_a , R_p , R_z . Средняя шероховатость R_a – площадь отклонения профиля шероховатости относительно средней наклонной прямой или плоскости, проведенной методом наименьших квадратов, деленная на длину базовой линии, численно равна приведённому ниже интегралу [14]:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |r(x)| dx.$$

R_t – максимальная высота неровностей профиля или максимальное расстояние от пика до его впадины. Абсолютное значение разности между самым высоким и самым низким пиком.

R_z – высота по десяти точкам:

$$R_z = \frac{1}{5} \left(\sum_{i=1}^5 |h_i \max| - \sum_{i=1}^5 |h_i \min| \right).$$

Значения R_z находят как среднее абсолютное значение из пяти самых высоких пиков и пяти самых глубоких впадин на длине оценки.

Относительное изменение площади поверхности электрода в результате формирования дисперсного никеля из поверхностного электролитического Ni,Zn-сплава также оценивали методом анодной хронопотенциометрии [15–17]. С целью получения относительного изменения площади электрохимически активной поверхности дисперсного никеля по сравнению с соответствующей площадью компактного никеля на исследуемый электрод подава-

ли анодный ток, отвечающий области потенциалов 0 В – 0.50 В, в котором слой оксида никеля образуется и восстанавливается обратимо [15]. Для нахождения времени обратимого образования оксида никеля на компактном образце ($\tau_{\text{комп}}$) проводилась его поляризация с последовательным изменением времени гальваностатической анодной поляризации при 0.2 мА в зависимости от времени, идущего на восстановление оксидного слоя при –0.2 мА. При равных зарядах, затраченных на образование и восстановление оксидного слоя ($\tau_k = \tau_a$), определяли время, необходимое на образование монослоя оксида никеля $\tau_{\text{комп}}$. На следующем этапе устанавливали период восстановления оксида на активированном электроде τ_n . Это время (τ_n) сравнивали с аналогичным временем $\tau_{\text{комп}}$, полученным при восстановлении оксида никеля на компактном никелевом образце при той же величине тока. Измерения неоднократно повторяли, накладывая ток, рассчитанный по соотношению:

$$I_{n+1} = I_n (\tau_n / \tau_{\text{комп}}),$$

где I_{n+1} – ток, который необходимо задать на электроде, чтобы времена восстановления оксида на компактном никеле и на исследуемом электроде совпали. Измерения проводили до тех пор, пока время поляризации исследуемого электрода, τ_n и время поляризации компактного электрода, $\tau_{\text{комп}}$, оказывались равными. Тогда отношение токов восстановления оксида на исследуемом электроде и на массивном гладком никеле принимали равным величине относительного увеличения площади его электрохимически активной поверхности по сравнению с гладкой никелевой основой: $K_{\text{ш}} = I_{(\text{Ni-Zn})^*} / I_{(\text{Ni})}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение Ni,Zn-покрытия осуществляли в потенциостатических условиях при –1.150±0.050 В. При таких отрицательных потенциалах наряду с реакциями восстановления ионов цинка и никеля протекают процессы восстановления водорода и кислорода, что может привести к уменьшению реальной толщины покрытия по сравнению с теоретически рассчитанным по пропущенному через электрод заряду. Выход по току составил 63.8±2 %. Толщина покрытия, полученного осаждением в течение 600 с, измеренная методом микроинтерферометрии на МЕИ-4, составила 1.10 ± 0.01 мкм.

Прежде всего, определен элементный состав сплава в среднем по объему поверхности (табл. 1). С этой целью проведен микрорентгеноспект-

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа Ni,Zn-сплава. Время осаждения 600 с

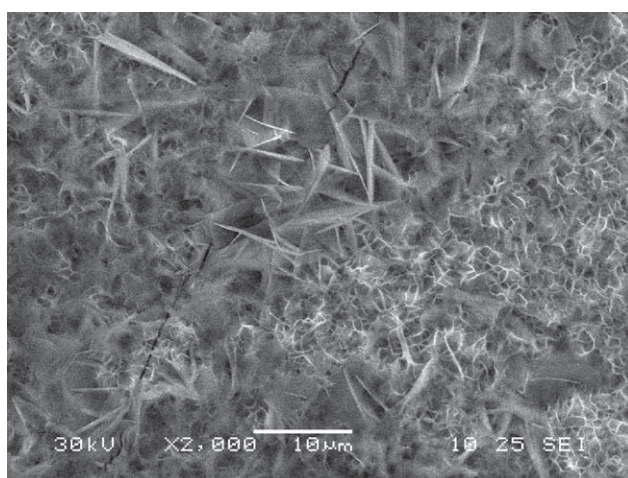
[Table 1. Results of micro-X-ray spectral analysis of Ni,Zn-alloy. Time of the electrodeposition is 600 s]

Элемент [Element]	Весовой % [Weight%]	Атомный % [Atomic%]
O K	20.78	49.84
S K	2.62	3.14
Cl K	2.33	2.52
Ni K	13.50	8.83
Zn K	60.77	35.68
Итоги	100.00	

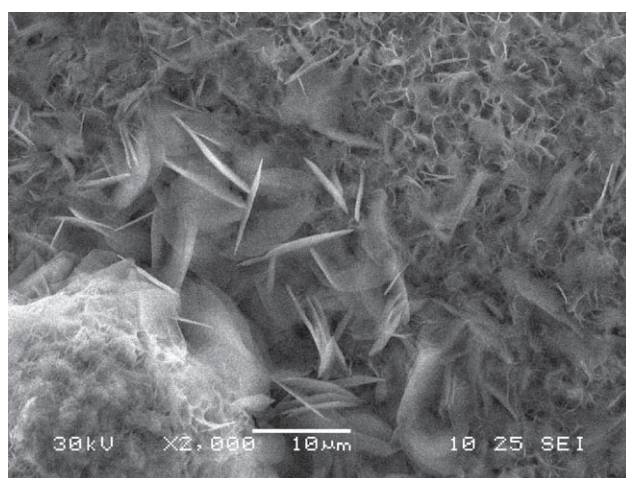
ральный анализ больших площадей поверхности (4000×4000 мкм) с помощью энергодисперсионной приставки к микроскопу (JEOL JSM-6510LV). Полученная элементная карта распределения частиц показала, что осаждение покрытия происходит равномерно по всей поверхности электрода. Обнаруженные следы серы и хлора (табл. 1), вероятно, обусловлены их наличием в электролите осаждения. Одновременно можно предположить, что присутствующий в покрытии кислород содержится в составе оксидных соединений компонентов сплава (NiO и ZnO). Из характерного изображения структуры осажденного Ni,Zn-сплава, представленного на рис. 1, видно, что сплав является многофазным кристаллическим материалом. Выделения одной из фаз имеют преимущественно игольчатую форму. Другая фаза, в сопоставимом количестве присутствующая на поверхности, имеет трехмерную губчатую структуру из нитевидных кристаллов. Мик-

рорентгеноспектральным анализом установлено, что на поверхности также присутствуют шарообразные агломераты (до 50 мкм), содержащие цинк и кислород в соотношении, близком к 1:1 (рис. 1b), (табл. 1). Вероятно, эти участки поверхности отвечают фазе с высоким содержанием цинка, который, в свою очередь, окисляется водой и кислородом воздуха с образованием оксида ZnO.

Оценку фазового состава покрытия проводили хронопотенциометрическим методом в 2М NaOH при плотности тока 0.025 мА/см². В щелочи Ni пассивируется [15], поэтому следует ожидать, что при анодной поляризации в 2 М NaOH только цинк будет окисляться с образованием растворимых продуктов, и регистрируемое изменение потенциала в этих условиях будет характеризовать окисление цинка из разных фаз, содержащихся в покрытии [18, 19]. Стационарный потенциал полученного покрытия в 2 М NaOH (-1.100±0.010 В) намного отрицательнее потенциала гладкого никеля в этом растворе (-0.240±0.005 В) и положительнее, чем у цинка (-1.240±0.005 В), а при потенциале -0.400 В цинк и никель уже находятся в пассивном состоянии [15, 20]. Этим обусловлен выбор границ диапазона потенциалов (от -1.100 до -0.400 В) модификации покрытия (рис. 2). На хронопотенциограммах (рис. 2) наблюдаются два временных интервала постоянства потенциала: -0.900±0.020 В (E1), -0.650±0.020 В (E2). Регистрируемые потенциалы растворения фаз отвечают потенциалам растворения интерметаллических соединений NiZn₃ и NiZn в 2 М NaOH соответственно [18, 19]. Рентгенофазовый анализ электролитического сплава, осажденного при разных временах, показал наличие в



a



b

Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности исходного Ni,Zn-покрытия: 600 с (a) и 1200 с (b)
[Fig. 1. SEM-micrographs (JSM 6380LV) of a surface of source Ni, Zn-coatings: 600 s (a) and 1200 s (b)]

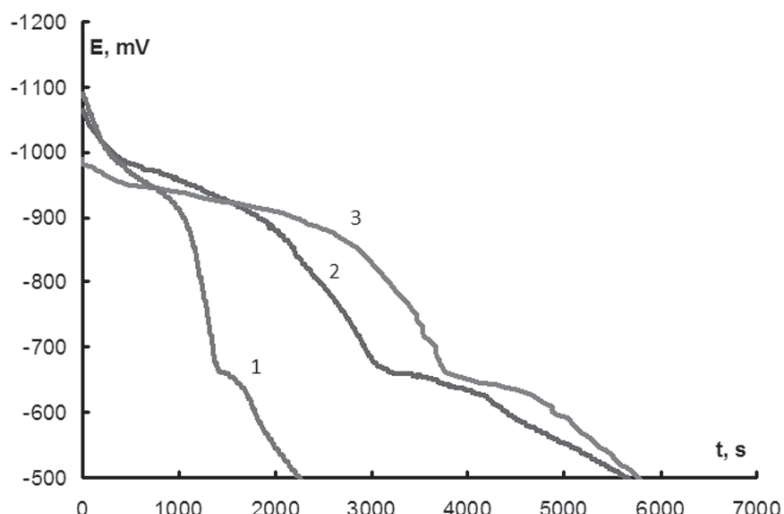


Рис. 2. Хронопотенциграммы растворения в 2 М NaOH при $I = 0.025 \text{ mA/cm}^2$ электролитического Ni,Zn-покрытия на никелевой подложке, полученного при $E = -1.150 \text{ В}$, время осаждения 300 (1) с, 600 с (2), 1200 с (3)

[Fig. 2. Chronopotentiograms of dissolution in 2 M NaOH at $i = 0.025 \text{ mA/cm}^2$ of Ni, Zn-electrodeposited coating on a nickel substrate, obtained at $E = -1.150 \text{ V}$, deposition time 300 (1) s, 600 s (2), 1200 s (3)]

нем интерметаллидов NiZn, NiZn₃ (рис. 3). Полученные результаты хорошо согласуются с данными по рентгенофазовому анализу электролитических Ni,Zn-покрытий [1, 3–10], свидетельствующими об образовании интерметаллических соединений никеля с цинком при их совместном электрохимическом восстановлении из растворов различных электролитов [1, 5–11].

Данные потенциометрических измерений были проанализированы на предмет соотношения количества присутствующих в электролитическом сплаве фаз. Рассчитанный по хроноамперограммам анодный заряд для диапазона потенциалов от -1.100 до -0.400 В (рис. 2) меньше, чем катодный заряд, отвечающий условиям осаждения покрытия (табл. 2). При потенциалах осаждения покрытия (E_k) на электроде протекает катодное восстанов-

ление водорода с высокой скоростью, и доля пропускаемого заряда расходуется на этот процесс, а не только на восстановление металлов. Выход по току при осаждении покрытия составил $63.8 \pm 2 \%$. В свою очередь, анодный заряд приходится на окисление цинка из собственной фазы и образовавшихся при осаждении интерметаллических фаз с образованием растворимых продуктов (гидроксикомплексов), его окисление с образованием труднорастворимых продуктов (ZnO , Zn(OH)_2) [19], на окисление никеля с образованием труднорастворимых соединений (NiO , Ni(OH)_2) [15] и восстановление кислорода. Доминирующим по скорости процессом в этих условиях является окисление цинка с образованием растворимых соединений [20]. Поэтому можно предположить, что полученный из хронопотенциограмм заряд характеризует именно эту

Таблица 2. Влияние условий осаждения на параметры растворения Ni,Zn-покрытия при 0.025 mA/cm^2 в 2 М NaOH (E – потенциал осаждения, t – время осаждения, Q_a , Q_k – заряды пошедшие на растворение и осаждение соответственно)

[Table 2. The influence of the deposition conditions on the dissolution parameters of the Ni,Zn-coating at 0.025 mA/cm^2 in 2 M NaOH (E – the deposition potential, t – the deposition time, Q_a (dissolution) and Q_k (deposition) – charges)]

E осаждения, В [E deposition, V]	t осаждения, с [t deposition, s]	Q_k осаждения, Кл/см ² [Q_k deposition, C/cm ²]	Q_a растворения, Кл/см ² [Q_a , dissolution C/cm ²]
-1200	600	-5.99 ± 0.01	0.32 ± 0.08
-1.150	600	-5.84 ± 0.06	0.28 ± 0.04
-1.150	300	-2.81 ± 0.05	0.06 ± 0.04
-1.000	600	-4.21 ± 0.05	0.10 ± 0.04
-1.000	300	-3.12 ± 0.05	0.07 ± 0.07

реакцию, но не соответствует всему цинку, осажденному в покрытие. Полученная столь малая величина анодного заряда может быть обусловлена еще и тем, что регистрируемый в покрытии интерметаллид NiZn (рис. 3) пассивируется.

Увеличение времени осаждения сплава, а значит и толщины покрытия, приводит к увеличению количества обоих соединений в покрытии при неизменном соотношении зарядов, отвечающих их растворению (табл. 3). В процессе осаждения бинарного Ni,Zn-покрытия состав поверхности электрода, на которой формируется электролитический сплав, меняется, что также оказывает существен-

ное влияние на результирующую толщину и состав формирующегося покрытия.

При удалении цинка из полученного сплава в 2 М NaOH в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.025 мА/см² изменяется микрорельеф поверхности. Селективное растворение цинка сопровождается образованием большого числа вакансий, а высокодефектный поверхностный слой сплава претерпевает фазовое превращение. При этом формируется фаза дисперсного кристаллического никеля. Его присутствие в поверхностном слое после модификации электролитического сплава наблюдается визуально и подтверждается результатами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа.

Микрорельеф модифицированного в щелочи покрытия изучали методом атомно-силовой микроскопии. Последний, являясь прямым методом получения трехмерного изображения поверхности, позволяет оценить степень ее шероховатости и статистические параметры размерных характеристик. Полученные характерные изображения модифицированного электролитического Ni,Zn-покрытия представлены на рис. 4. Следует отметить, что величина перепадов между максимумами и минимумами рельефа поверхности не превышает полученную методом микроинтерферометрии толщину исходного электролитического Ni,Zn-сплава (табл. 4).

Статистический анализ размеров кристаллов на поле 10Н10W мкм показал, что при модификации электролитического Ni,Zn-покрытия на поверхности формируются частицы размером от 20

Таблица 3. Влияние времени осаждения на характеристики анодного окисления интерметаллидных фаз из Ni, Zn-покрытия в 2 М NaOH

[Table 3. Effect of the deposition time on the characteristics of the anodic oxidation of intermetallic phases from the Ni,Zn-coating in 2 M NaOH]

Deposition parameters			
<i>E_k</i> , В [<i>E_k</i> , V]		-1.150	-1.150
<i>t</i> , s		600	300
Dissolution parameters			
<i>E_a</i> , В [<i>E_a</i> , V]		<i>Q</i> , Кл [<i>Q</i> , C]	<i>Q</i> , Кл [<i>Q</i> , C]
<i>E1_a</i> , В (NiZn ₃) [<i>E1_a</i> , V]	-0.900	0.142±0.04	0.032±0.04
<i>E2_a</i> , В (NiZn) [<i>E2_a</i> , V]	-0.650	0.134±0.04	0.037±0.04

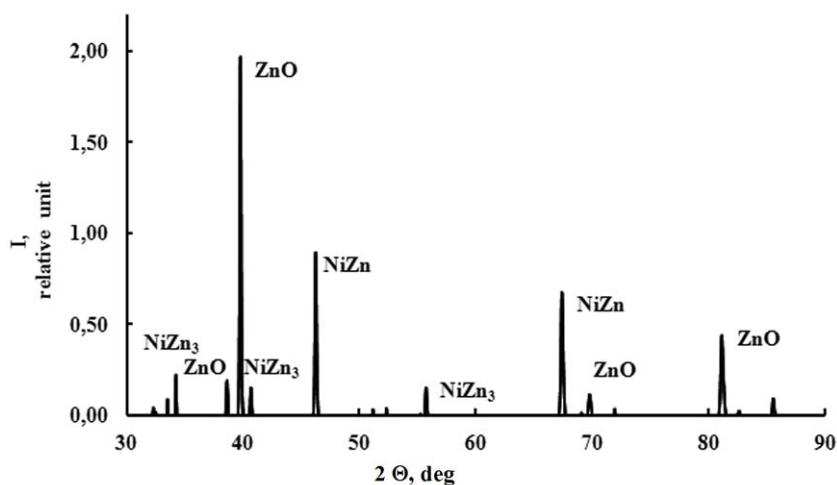


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа электролитических Ni,Zn-покрытий, осажденных при -1.150 В, 600 с (Empyrean B. V.)

[Fig. 3. XRD patterns of Ni,Zn-alloys electrodeposited at -1.150 V, 600 s (Empyrean B. V.)]

Таблица 4. Рассчитанные параметры шероховатости поверхности модифицированного Ni,Zn-покрытия и стандартно подготовленного никелевого электрода (подложки)

[Table 4. Calculated parameters of the surface roughness of the modified Ni,Zn-coating and standard prepared nickel electrode (substrate)]

Roughness parameters	Ni,Zn modified deposition	Ni substrate
R_a , nm	109.25±13.25	21.68±2.73
R_z , nm	160.00±12,67	29.78±2.63
R_t , nm	615.55±21.90	119.4±9.80

до 200 нм, а преобладают кристаллы размером 40–60 нм (рис. 5).

Для выяснения степени изменения площади поверхности электрода после селективного растворения цинка оценивали ее шероховатость по резуль-

татам атомно-силовой микроскопии [14] и анодной хронопотенциометрии [15–17]. Для гладкого никеля (подложки) и модифицированного в 2 М NaOH сплава проводили оценку параметров шероховатости R_a , R_r , R_z на поле 10Н10W мкм.

Найденные величины параметров шероховатости для модифицированного поверхностного сплава (табл. 4) (R_a , R_r и R_z) в ~ 5 раз превышают соответствующие величины для никелевой подложки. Это свидетельствует об увеличении площади поверхности, полученной после модификации осажденного покрытия в 2 М NaOH, по сравнению с геометрической площадью подложки.

В свою очередь, методом анодной хронопотенциометрии было установлено, что $K_{ш}$ для поверхности модифицированного Ni,Zn-электрода составил $4.8±0.2$, что хорошо согласуется с результатами атомно-силовой микроскопии.

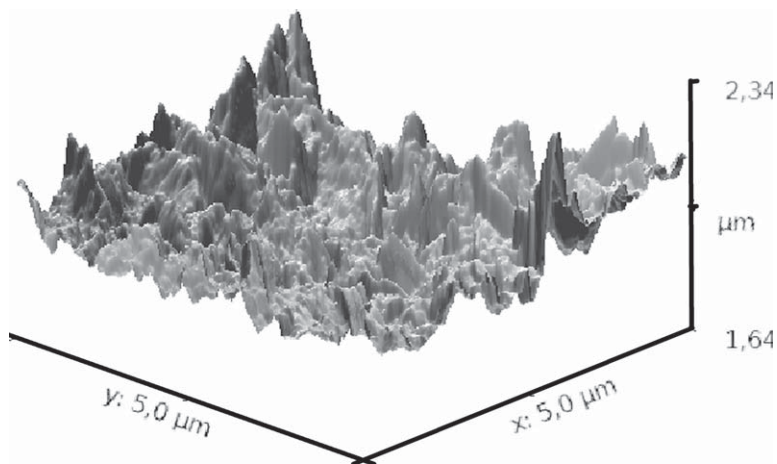


Рис. 4. АСМ-изображение модифицированного Ni,Zn-покрытия (SOLVER P47)
[Fig. 4. ASM-image of a surface of modified Ni, Zn-coating (SOLVER P47)]

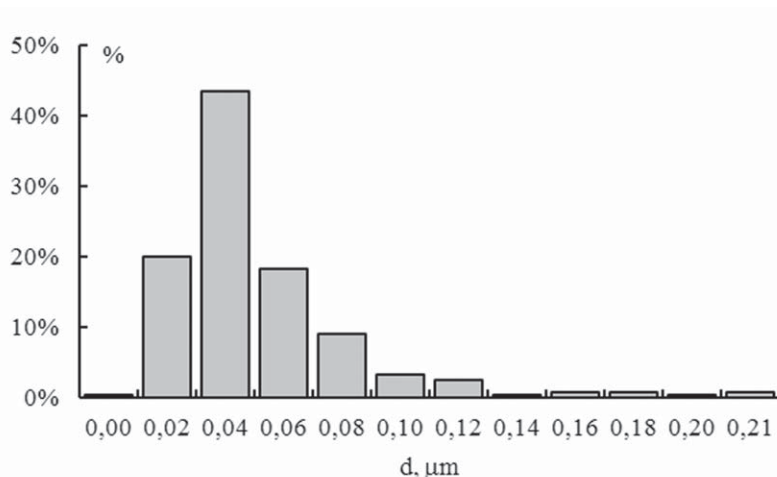


Рис. 5. Распределение частиц модифицированного Ni,Zn-покрытия по размеру
[Fig. 5. Particle distribution in modified Ni, Zn-coating by size]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Селективным растворением цинка из электролитического Ni,Zn – покрытия на никелевой подложке получен мелкодисперсный никель с размерами частиц поверхностной фазы 40 - 60 нм. Формирование дисперсного никеля происходит из электролитического Ni,Zn-сплава толщиной 1.1 ± 0.01 мкм, осажденного в потенциостатических условиях из сульфатно-аммонийного электролита. Хронопотенциометрическим и рентгенофазовым анализом установлено, что полученный Ni,Zn-сплав содержит фазы интерметаллических соединений NiZn, NiZn₃. С помощью атомно-силовой микроскопии показано, что в процессе модификации сплава в 2 М NaOH формируется фаза дисперсного никеля, при этом происходит увеличение площади поверхности электрода примерно в 5 раз. Следует ожидать, что полученный материал может проявлять повышенную каталитическую активность в реакциях с участием адсорбированного водорода, характерных для никеля.

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhin-feng Lin, Xiang-bo Li, Li-kun Xu. // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, № 7, pp. 12507–12517.
2. Коровин Н. В. *Новые покрытия и электролиты в гальванотехнике*. М.: Металургиздат, 1962, 136 с.
3. Богословский Б. М., Казакова З. С. *Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии*. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1955, 144 с.
4. Borucinski Th., Rausch S., Wendt H. // *J. Appl. Electrochem.*, 1992, № 22, pp. 1031–1038. DOI:10.1007/BF01029581

5. E. M. de Oliveira, Carlos I. A. // *J. Appl. Electrochem.*, 2009, № 39, pp. 1849–1856. DOI:10.1007/s10800-009-9888-0
6. Roventi G., Fratesi R., Della Guardia R. A. and Barucca G. // *J. Appl. Electrochem.*, 2000, vol. 30, pp. 173–179. DOI:10.1023/A:1003820423207
7. Basavanna. S., Arthoba Naik Y // *J. Appl. Electrochem.*, 2009, № 39, pp. 1975–1982. DOI: 10.1007/s10800-009-9907-1
8. Fratesi R., Roventi G. // *J. Appl. Electrochem.*, 1992, № 22, pp. 657–662. DOI:10.1007/BF01092615
9. Роев В. Г., Кайдриков Р. А., Хакимуллин А. Б. // *Электрохимия*, 2001, т. 37, № 7, с. 882–886.
10. Данилов Ф. И., Шевляков И. А., Сквар Т. Е. // *Электрохимия*, 1999, т. 35, № 10, с. 1178–1183.
11. Hosseini Mir Ghasem, Abdolmaleki Mehdi, Ashrafpoor Sajjad // *J. Appl. Electrochem.*, 2012, № 42, pp. 153–162. DOI:10.1007/s10800-012-0382-8
12. Кукушкин Ю. Н. *Реакционная способность координационных соединений*. Ленинград: Химия, 1987, 288 с.
13. Лурье Ю. Ю. *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 1971.
14. Arutyunov P. A., Demidov V. N., Tolstikhina A. L. // *Russian Microelectronics*, 1998, vol. 27, № 6, pp. 370–377.
15. Пшеничников А. Г. // *Электрохимия*, 1987, т. 23, вып. 4, с. 480–484.
16. Trasatti, S. & Petrii, O. // *Pure and Applied Chemistry*, 1991, vol. 63, № 5, pp. 711–734.
17. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир, 1974. 552 с.
18. Лепесов К. К., Омаров А. К., Баймбетов Н. А., Тайбергенова С. К. // *Металлы*, 1985, № 5, с. 46–51.
19. Protasova I. V., Marigina Yu. I., Brisenkova N. V., Nedobezhkina L. A. *Electrochemical Properties of Skeletal Nickel in the Alkaline Solution: 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry. Book of Abstracts*, 2015, p. 180.
20. Zhang Xiaoge Gregory. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York and London, 1996, p. 68. DOI: 10.1007/978-1-4757-9877-7

PHASE COMPOSITION AND MORPHOLOGY of Ni, Zn-ALLOY SURFACE, ELECTRODEPOSITED FROM SULPHATE-AMMONIUM SOLUTION

© 2018 Yu. I. Marygina, I. V. Protasova, S. A. Kaluzhina

Voronezh State University, 1 Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russia
e-mail: marigina-yulia@mail.ru

Received 15.01.2018

Abstract. Electrodeposited nickel-zinc alloys are widely used in the industry as anticorrosive coatings as they are less toxic compared to cadmium coatings. However the former cannot replace the latter completely.

Fine-crystalline nickel can be obtained by modifying the nickel-zinc alloy by means of removing a less noble component. This nickel can be used as a catalyst in hydrogen hydrogenation and electrochemical reduction reactions. The activity of such catalysts depends on the composition of the original alloy, the modification conditions, and the morphological characteristics of the resulting fine-crystalline nickel.

The aim of the research was to obtain and study the morphology and the phase composition of electrolytic Ni, Zn-alloy deposited on nickel base.

The deposition was carried out in a sulphate-ammonium solution at a constant potential of 1.150 V. The thickness of the deposited alloy, as estimated by micro interferometer MEI-4, was $1.1 \pm 0.01 \mu\text{m}$.

To study the composition and the morphology of the deposited coating surface, the following methods were used: chronopotentiometric (IPS-compact), X-ray phase analysis (Empyrean B.V., PANalytica, the Netherlands); atomic power microscopy (SOLVER P47, NT-MDT, Russia), and scanning electron microscopy (JSM 6380LV, JEOL Ltd., Japan).

Micro-X-ray spectral analysis showed (Table 1) that the atomic ratio of nickel and zinc in the coating was 1: 4.

Phase composition detection was carried out by means of the chronopotentiometric method in 2M NaOH with a current density of 0.025 mA/cm^2 by dissolving an electrolytic alloy to a potential of -0.400 V . Nickel is in an oxidized state under these conditions and does not accumulate in the solution, and zinc is oxidized to soluble complex forms. The presence of nickel ions in the solution was monitored by the photolorimetric method in the presence of dimethylglyoxime on KF-77.

The intermetallic phases NiZn and NiZn₃ were detected in the coating by the chronopotentiometric method (Fig. 2). The potentials on chronopotentiometric curves correspond to the electrochemical dissolution of the intermetallic phases: $-0.900 \pm 0.020 \text{ V}$ (NiZn₃), 0.650 ± 0.020 (NiZn).

X-ray phase analysis revealed the intermetallic phases Ni₅Zn₂₁, NiZn₃, and NiZn in the deposited coating. In the modified alloy, an undissolved zinc is recorded in NiZn (Fig. 3).

It was established by atomic force microscopy that during the modification of the alloy in 2 NaOH, the surface phase of the fine-crystalline nickel is formed, while the surface area of the electrode increases 5 times (Fig. 4). Modified electrodeposited Ni, Zn - alloy consists of particles with a size of 20 to 200 nm, and crystals 40–60 nm in size predominate (Fig. 5).

Keywords: Ni-Zn alloy, x-ray diffraction, chronopotentiometry method, atomic force microscopy, intermetallic compounds, scanning electron microscopy.

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2018.20/481>

ACKNOWLEDGMENTS

The results of the research were obtained using the equipment of the Centre for Collective Use of Scientific Equipment of Voronezh State University.

REFERENCE

- Zhin-feng Lin, Xiang-bo Li, Li-kun Xu. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, no 7, pp. 12507–12517
- Korovin N. V *Novye pokrytiya i elektrolity v gal'vanotekhnike*. [New Coatings and Electrolytes in Electroplating]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1962, 136 p. (in Russ.)
- Bogoslovsky B. M, Kazakova Z. S. *Skeletnye katalizatory, ikh svoistva i primeneniye v organicheskoi khimii* [Skeletal Catalysts, their Properties and Application in Organic Chemistry]. Moscow, Gosudarstvennoe nauchno-tekhnicheskoe izdatel'stvo khimicheskoi literatury [State and Technical Publishing House of Chemical Literature], 1955, 144 p. (in Russ.)
- Borucinski Th., Rausch S., Wendt H. *J. Appl. Electrochem.*, 1992, no. 22, pp. 1031–1038. DOI: 10.1007/BF01029581
- E. M. de Oliveira, Carlos I. A. *J. Appl. Electrochem.*, 2009, no. 39, pp. 1849–1856. DOI: 10.1007/s10800-009-9888-0
- Roventi G., Fratesi R., Della Guardia R.A. and Barucca G. *J. Appl. Electrochem.*, 2000, vol. 30, pp. 173–179. DOI: 10.1023/A:1003820423207
- Basavanna. S., Arthoba Naik Y. *J. Appl. Electrochem.*, 2009, no. 39, pp. 1975–1982. DOI: 10.1007/s10800-009-9907-1
- Fratesi R., Roventi G. *J. Appl. Electrochem.*, 1992, no. 22, pp. 657–662. DOI: 10.1007/BF01092615
- Roev V. G., Kaydrikov R. A, Khakimullin A. B. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2001, vol. 37, no. 7, pp. 756–759. DOI <https://doi.org/10.1023/A:1016785105516>
- Danilov F. I., Shevlyakov I. A, Skvar T. E *Russian Journal of Electrochemistry*, 1999, vol. 35, no. 10, pp. 1033–1037.

11. Hosseini Mir Ghasem, Abdolmaleki Mehdi, Ashrafpoor Sajjad. *J. Appl. Electrochem.*, 2012, no. 42, pp. 153–162. DOI: 10.1007/s10800-012-0382-8
12. Kukushkin Yu. N. *Reaktsionnaya sposobnost' koordinatsionnykh soedinenii* [Reactivity of coordination compounds]. Leningrad, Chemistry Publ., 1987, 288 p. (in Russ.)
13. Lurie Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Chemistry Publ., 1971. (in Russ.)
14. Arutyunov P. A., Demidov V. N., Tolstikhina A. L. *Russian Microelectronics*, 1998, vol. 27, no. 6, pp. 370–377.
15. Pshenichnikov, A. G. *Soviet Electrochemistry*, 1987, vol. 23, no. 4, pp. 480–484.
16. Tarasatti, S. & Petrii, O. *Pure and Applied Chemistry*, 1991, vol. 63, no. 5, pp. 711–734. DOI: 10.1351/pac199163050711
17. Galyus Z. *Teoreticheskie osnovy elektrokhimicheskogo analiza* [Theoretical Foundations of Electrochemical Analysis]. Moscow, Mir, 1974, 552 p. (in Russ.)
18. Lepesov K. K., Omarov A. K., Baimbetov N. A., Taybergenova S. K. *Metally*, 1985, no. 5, pp. 46–51. (in Russ.)
19. Protasova I. V., Marigina Yu. I., Brisenkova N. V., Nedobezhkina L. A. *Electrochemical Properties of Skeletal Nickel in the Alkaline Solution: 10th International Frumkin Symposium on Electrochemistry. Book of Abstracts*, 2015, p. 180.
20. Zhang Xiaoge Gregory. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York and London, 1996, p. 68. DOI: 10.1007/978-1-4757-9877-7

Марыгина Юлия Ивановна — аспирант первого года обучения химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: +7(951) 5440476, e-mail: marigina-yulia@mail.ru

Калужина Светлана Анатольевна — д. х. н., профессор, кафедра физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208538, e-mail: svetlana.kaluzhina@gmail.com

Протасова Ирина Валентиновна — к. х. н., доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208538, e-mail: protasova@chem.vsu.ru

Ulia I. Marygina — post-graduate student of the first year of training of Chemical Faculty, Voronezh State University; tel.: +7(951) 5440476, e-mail: marigina-yulia@mail.ru

Svetlana A. Kaluzhina — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel: +7 (473) 2208538, e-mail: svetlana.kaluzhina@gmail.com

Irina V. Protasova — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of the Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: +7(473) 2208538, e-mail: protasova@chem.vsu.ru