

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(национальный исследовательский университет)
Факультет «Материаловедение и металлургические технологии»
Кафедра «Материаловедение и физико-химия материалов»

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

_____ Г.Г. Михайлов

_____ 2016 г.

Влияние условий электроосаждения на состав и свойства
цинк – никелевого покрытия
ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–150100.2017.893. ПЗ ВК НИР

Руководитель работы, доцент, к.х.н.

_____ С.В. Штин

_____ 2017 г.

Автор ВКР

студент группы П-436

_____ А.А. Черняк

_____ 2017 г.

Нормоконтролер, профессор, к.т.н.

_____ Ю.С. Кузнецов,

_____ 2017 г.

РЕФЕРАТ

Черняк А.А. Влияние условий электроосаждения на состав и свойства цинк – никелевого покрытия – Челябинск: ЮУрГУ, П-436, 2017, 82 с., 37 ил., 14 табл., библи. сп. – 32 наим.

Ключевые слова: электроосаждение, цинк – никелевый сплав, покрытие, выход по току, скорость осаждения

Работа выполнена с целью изучения влияния параметров электролиза на процесс трехслойного электроосаждения цинк – никелевых покрытий.

Задачей является изучения влияния условий электроосаждения на состав и свойства цинк – никелевого покрытия, в зависимости от режима электролиза.

В результате выполнения работы было изучено влияние плотности тока, температуры и времени на качество покрытия, определена толщина покрытия. В ходе исследования установлено, что при любой температуре увеличение плотности тока повышает скорость осаждения сплава и увеличивает толщину покрытия. Влияние температуры проявляется в повышении доли никеля в сплаве и увеличении выхода по току осаждаемого сплава, а также размер зерна покрытия увеличивается. В работе также подобраны условия электролиза для осаждения сплавов различного состава.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Получение и свойства анодных покрытий на основе никеля и цинка.....	9
1.2. Механизм осаждения цинк-никелевого сплава.....	10
1.3. Фазовые структуры цинк-никелевых покрытий.....	12
1.4. Факторы, влияющие на состав Zn – Ni покрытия и на выход по току.....	17
1.4.1. Влияние температуры.....	17
1.4.2. Влияние плотности тока.....	18
1.4.3. Природа электролитов.....	18
1.4.4. Влияние pH электролита.....	19
1.4.5. Влияние перемешивания электролита.....	20
1.4.6. Влияние поверхностно-активных веществ.....	21
1.5. Методы контроля покрытий.....	23
1.6. Методы определения плотности тока.....	25
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Методика эксперимента	
2.1.1. Приготовлений электролита для осаждения сплава.....	26
2.1.2. Подготовка поверхности образцов.....	27
2.1.3. Контроль состава электролита.....	27
2.1.4. Установка для электроосаждения сплава.....	29
2.1.5. Определения выхода по току сплава.....	30
2.1.6. Определения толщины осажденного покрытия.....	31
2.1.7. Коррозионные испытания.....	31
2.1.8. Изучение покрытия на сканирующем электронном микроскопе.....	31
2.1.9. Методика определения плотности тока в ячейке Хулла.....	31
2.2. Обсуждение результатов.....	33
2.2.1. Первая серия опытов по изучению трехслойного покрытия.....	33

2.2.2. Вторая серия опытов по изучению трехслойного покрытия.....	40
2.2.3. Подбор плотности тока с использованием ячейки Хулла.....	47
2.2.4. Коррозионные испытания.....	49
ВЫВОДЫ.....	53
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	54
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	58
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	67
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	76
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	81

ВВЕДЕНИЕ

Покрyтия электролитическим никелем приобретают всё большее распространение в различных отраслях приборостроения, машиностроения и промышленности, так как они имеют ряд преимуществ перед покрyтиями чистыми металлами. Осаждение двух и более металлов позволяет получать покрyтия, сочетающие полезные свойства каждого металла. За счет никеля покрyтия могут приобретать более высокую коррозионную стойкость в агрессивных средах, полупроводниковые, антифрикционные, магнитные, декоративные свойства.

Интерес к никелю обусловлен надежной электрохимической защитой изделий от коррозии и альтернативной заменой кадмиевых покрyтий. Так же изделия с таким покрyтием сохраняют способность к формовке, свариваемости и окрашиванию. Однако, не смотря на востребованность такого покрyтия, использование ограничено. Причиной этого является сложный механизм электроосаждения никеля, что приводит к непредсказуемым свойствам покрyтия. Представления о кинетике и механизме осаждения никеля, физико-химических свойствах и режиме электролиза являются актуально проблемой.

Целью настоящей работы является изучение влияния параметров электролиза на процесс трехслойного электроосаждения никелевых покрyтий.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Получение и свойства анодных покрытий на основе никеля и цинка

Электролитические процессы нанесения металлопокрытий применяются для защиты изделий от коррозии, механических воздействий, а также в качестве защитно-декоративной отделки. В качестве таких металлопокрытий применяются цинковые и никелевые покрытия.

Никелевое покрытие является защитно-декоративным, обладает коррозионной стойкостью, хорошей отражательной способностью (58 – 62 %), твердостью. При добавке блескообразователей и поверхностно активных веществ (ПАВ) покрытие может быть блестящим и износостойким. Покрытие наносят на детали из меди, железа, титана, вольфрама и других металлов, на стальные детали покрытие наносят после подслоя меди [1].

В зависимости от условий проведения процесса и состава электролита электроосаждение никеля сопровождается катодной и анодной поляризацией. При малых значениях рН, большая доля тока расходуется на выделение водорода на катоде, и процесс никелирования может прекратиться вообще. При больших значениях рН получают хрупкие и шероховатые покрытия, так как происходит защелачивание прикатодного слоя и соосаждение гидратированных солей никеля [2].

Цинковое покрытие применяется для защиты стальных изделий от коррозии. Однако коррозионная стойкость таких покрытий в морской атмосфере недостаточна, поэтому к ним добавляют легирующие элементы. Цинковые покрытия редко применяются в качестве декоративных, так как на воздухе они со временем тускнеют и покрываются пятнами грязно-серого цвета. При введении ПАВ и подборе условий электролиза возможно получение блестящих покрытий [3 – 5].

Для осаждения цинка используют и кислые, и щелочные электролиты. В кислых электролитах ионы Zn^{2+} разряжаются на катоде при низкой катодной поляризации. Выход по току близок к 100 % и мало меняется в зависимости от плотности тока. При осаждении образуется крупнокристаллический осадок.

При увеличении кислотности электролита катодный выход по току цинка снижается из-за активного выделения водорода, прикатодный слой подщелачивается, что приводит к неравномерному осаждению и питтинговой коррозии на поверхности покрытия [6, 7].

Цинк – никелевое покрытие имеет отличные механические и антикоррозионные свойства, может защитить изделие от коррозии в атмосфере с переменной влажностью и температурой [1]. Из-за никеля, покрытие имеет малую толщину, но высокие показатели защитной способности. Цинк и никель соосаждаются из слабокислых, нейтральных и щелочных электролитов. Существуют множество работ, в которых рассматривается получения сплава цинк – никель, но до сих пор нет четкого представления о самом механизме электроосаждения данного сплава. Это приводит к тому, что трудно подобрать состав и режим осаждения для получения покрытий с определенными свойствами.

1.2. Механизм осаждения цинк – никелевого сплава

Для описания осаждения цинк – никелевых сплавов используют термины «нормального» и «аномального» осаждения, характеризующихся сложным механизмом протекания.

А. Брэннер [8] еще в 1963 году ввел термин «аномальное осаждение», при котором ионы цинка осаждаются предпочтительнее, чем ионы никеля. Бреннер отмечал, что электролит, с одинаковыми концентрациями Zn^{2+} и Ni^{2+} , в покрытии имеет значительно меньше содержание никеля, тогда как величины стандартных потенциалов для Ni и Zn относительно стандартного водородного электрода составляют: $\mathcal{E}_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,250$ В и $\mathcal{E}_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763$ В [8–9]. Из этого следует вывод, что сплав необходимого состава осаждается только из электролита с концентрацией ионов никеля намного больше, чем ионов цинка. При осаждении сплава $Zn - Ni$ из слабокислого хлоридного электролита было показано, что смещение потенциала в катодную область

приводит к уменьшению содержания Ni % в пленках от 75,3 – 89,2 до 14,6 – 21,2 ат. % в зависимости от концентрации компонентов электролита [10].

Авторами работ [11 – 12] было предположено, что смешивание двух ионов Zn^{2+} и Ni^{2+} порождает некоторое взаимодействие между ними, которое снижает скорость осаждения компонента с положительным стандартным потенциалом.

Харламов В.И. с соавторами [13] установили, что изменение концентрации ионов Zn^{2+} оказывает существенное влияние на рН прикатодного слоя и на катодный выход по току. При концентрации цинка 0,006 – 0,030 М катодный выход по току составляет 25 – 35 %, рН 7,2 – 7,6. При увеличении концентрации ионов цинка рН практически не изменяется, а выход по току возрастает до 87 – 95 %. По мнению авторов работы [9], влияние концентрации цинка на процесс осаждения связано с формированием пассивных пленок на поверхности катода. Однако при большем подщелачивании прикатодного слоя [13], при той же концентрации цинка и естественной конвекции ионов, ионы никеля осаждаются быстрее цинка. Таким образом, Харламов В.И. с соавторами считают, что «аномальное осаждение» зависит от рН прикатодного слоя раствора и образовавшейся пассивной пленки.

Такое предположение было подтверждено в работе Григоряна Н.С., Кудрявцева В.Н. и Ждана П.А. по данным оже-электронной спектроскопии [9]. Образование пассивных пленок происходит со временем, следовательно, изменяется состава сплава в тонких слоях. Данные оже-электронной спектроскопии показывают, что первоначальные слои обогащены большим содержанием никеля, но при дальнейшем увеличении толщины покрытия количество никеля уменьшается, так как процесс осаждения никеля затормаживается из-за подщелачивания прикатодного слоя [13], а содержание никеля растет до образования энергетически выгодного интерметаллида Ni_xZn_y (состав интерметаллида зависит от условий осаждения и состава электролита) [14].

Авторы [10] предполагают, что первым осаждается электроположительный компонент сплава, так при осаждении сплава с соотношением ионов $Ni^{2+}/Zn^{2+} = 2/1$ было получено блестящее покрытие с 14 мас.% Ni. При этом количество никеля в подслое блестящего покрытия было в 3 раза выше, чем на внешней поверхности осадка. Дальнейшими исследованиями им удалось выяснить, что возможно внедрение электроотрицательного металла в подложку более благородного компонента при наличии дефектов тонкого первичного слоя электроположительного элемента. Скорость внедрения и концентрация цинка в твердой фазе резко увеличивается. Таким образом, авторы [10] пришли к выводу что, на процесс осаждения сплава влияет фазовый состав образующегося сплава и внедрение электроотрицательного компонента в сильно дефектные структуры покрытия электроположительного компонента.

Особое влияние на механизм осаждения сплава оказывает микропрофиль. Цинк значительно быстрее осаждается на микровыступах, так как ионы цинка осаждается на преимущественно более доступных в диффузионном отношении участках поверхности катода. В присутствии небольшого количества ионов цинка в растворе, сплав распределяется равномерно, но на микровыступах концентрация цинка больше, чем в микроуглублениях [9, 13].

1.3. Фазовые структуры цинк – никелевых покрытий

В системе цинк – никель образуются не только твердые растворы цинка и никеля, но и четыре промежуточные фазы β , β_1 , γ и δ . На фазовую структуру сплава влияют такие параметры: тип электролита, химический состав сплава и плотность тока.

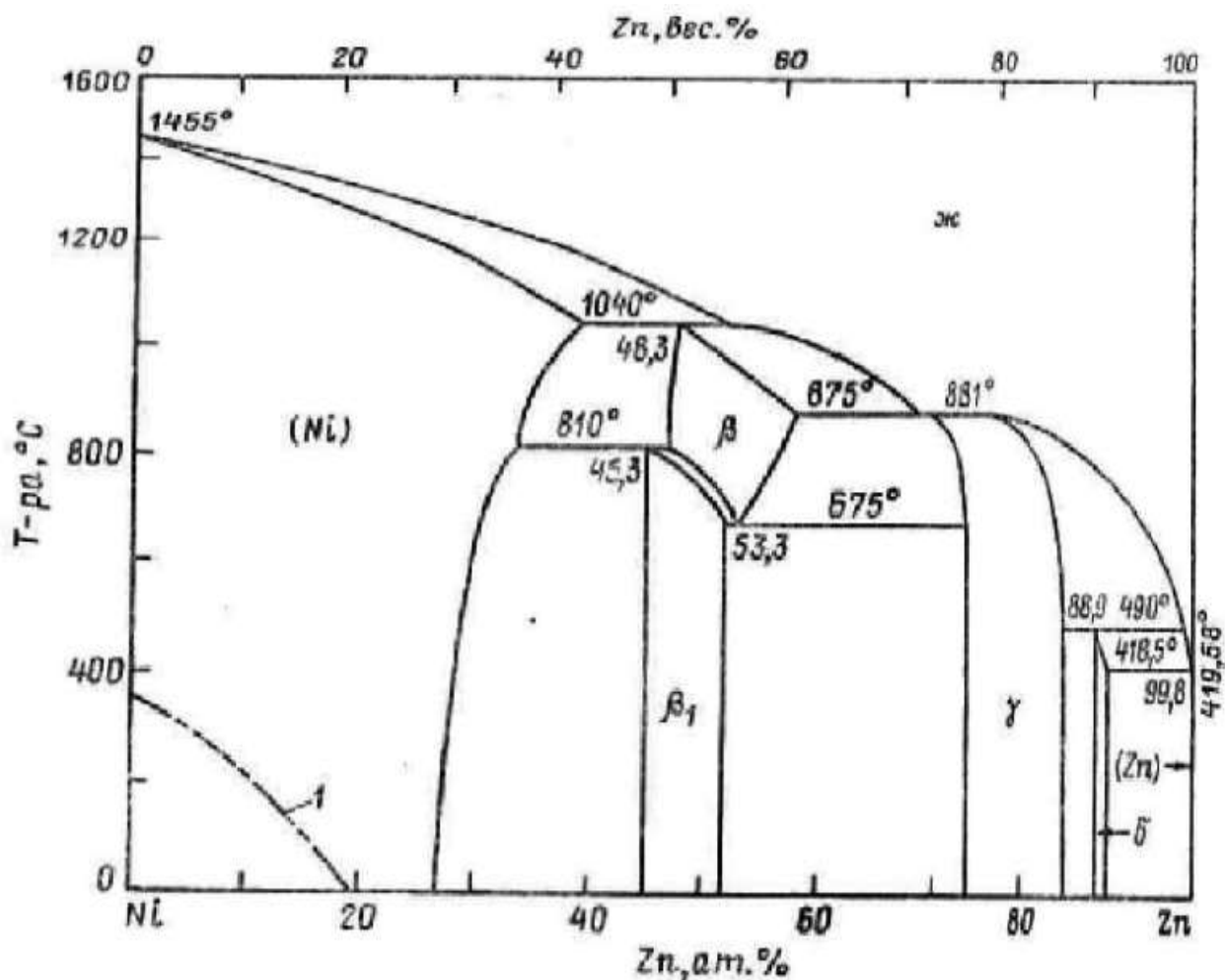


Рис. 1.1. Диаграмма состояния системы Ni – Zn

Рентгенографические исследования авторов [15,16] показали, что состав электролита влияет на структуру цинк – никелевого покрытия. При малом содержании никеля в хлоридном электролите ($\omega_{Ni} < 2$ ат. %) структура покрытия аналогична структуре кристаллического цинка. Сплав с содержанием никеля 5 – 11 ат. % имеет две фазы: фазу кристаллического цинка и фазу интерметаллида Ni_3Zn_{22} (δ – фаза), причем с ростом содержания никеля доля кристаллического цинка уменьшается. Интерметаллид Ni_3Zn_{22} образуется при $\omega_{Ni} = 12$ ат. %. При дальнейшем увеличении Ni до 33 ат. % формируется интерметаллид Ni_5Zn_{21} (γ – фаза) с кристаллическим цинком. Если в сплаве содержится около 33,4 ат. % никеля, то образуется твердый раствор никеля в интерметаллиде Ni_5Zn_{21} . Дальнейшее увеличение никеля в покрытии до 45 ат. % образует Ni_5Zn_{21} и фазу кристаллического никеля, при

этом наблюдается уменьшение доли γ – фазы и, соответственно, увеличение доли кристаллического никеля, большее количество никеля (до 68 – 76,4 ат. %) в покрытие представляет собой равновесный твердый раствор Zn в Ni (табл.1.1). Так же при увеличении доли никеля уменьшается размер зерен.

Таблица 1.1.

Структура Zn – Ni пленок, полученных из хлоридного электролита

Пленка	ω_{Ni} , ат. %	Фазовый состав	a, b, c , нм
Ni	100	кристаллический Ni	$a = 0,35238$
Zn	0	кристаллический Zn	$a = b = 0,26648$ $c = 0,49456$
Zn – Ni	< 2,0	кристаллический Zn	$a = b = 0,26648$ $c = 0,494560$
Zn – Ni	12,0	интерметаллид Ni_3Zn_{22} (δ – фаза)	—
Zn – Ni	33,0	интерметаллид Ni_5Zn_{21} (γ – фаза)	$a = 0,8908$
Zn – Ni	50,0	твердый раствор Ni в Ni_5Zn_{21} (γ – фаза) Ni кристаллический	—
Zn – Ni	77,0	твердый раствор Zn в Ni кристаллический	$a = 0,3589$

Полилигандный аммиакатно – дифосфатный электролит позволяет получать гомогенные по составу покрытия в широких областях плотностей тока, но характеризуются низкой стабильностью и не высокой скоростью осаждения. В производстве такие растворы используются редко.

Рентгенографический анализ сплава Zn – Ni с содержанием никеля от 8 до 51 ат.% позволил установить, что химический состав покрытия существенно влияет на его фазовый состав. При содержании Ni 8 ÷ 12 ат.% на рентгенограмме выявлены две фазы (рис. 1.2. а): кристаллический цинк и интерметаллид Ni_3Zn_{22} (δ – фаза). Увеличение содержание никеля до 15 ат.% уменьшает долю кристаллического цинка с 74 до 27 ат.%, либо уменьшается интенсивность пиков и происходит их смещение на 0,1 ÷ 0,3 град в сторону больших углов, доля интерметаллида Ni_5Zn_{21} в свою очередь увеличивается

(см. рис. 1.2. б). При концентрации никеля около 20 ат. % образуется интерметаллид $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (γ – фаза) с четко выраженными рефлексами (см. рис. 1.2 в). Дальнейшее увеличение Ni до 30 ат. % приводит к образованию твердого раствора никеля в интерметаллиде и смещает γ – фазу в сторону больших углов отражения. Увеличение до 33 ат. % никеля достигается равновесное состояние Zn – Ni покрытия (рис. 1.2. г). Дальнейшее увеличение содержания никеля (до 51 ат. %) приводит к обратному образованию двух фаз: кристаллического никеля и интерметаллида $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, но доля кристаллического никеля увеличивается, а доля γ – фазы уменьшается [15 – 17].

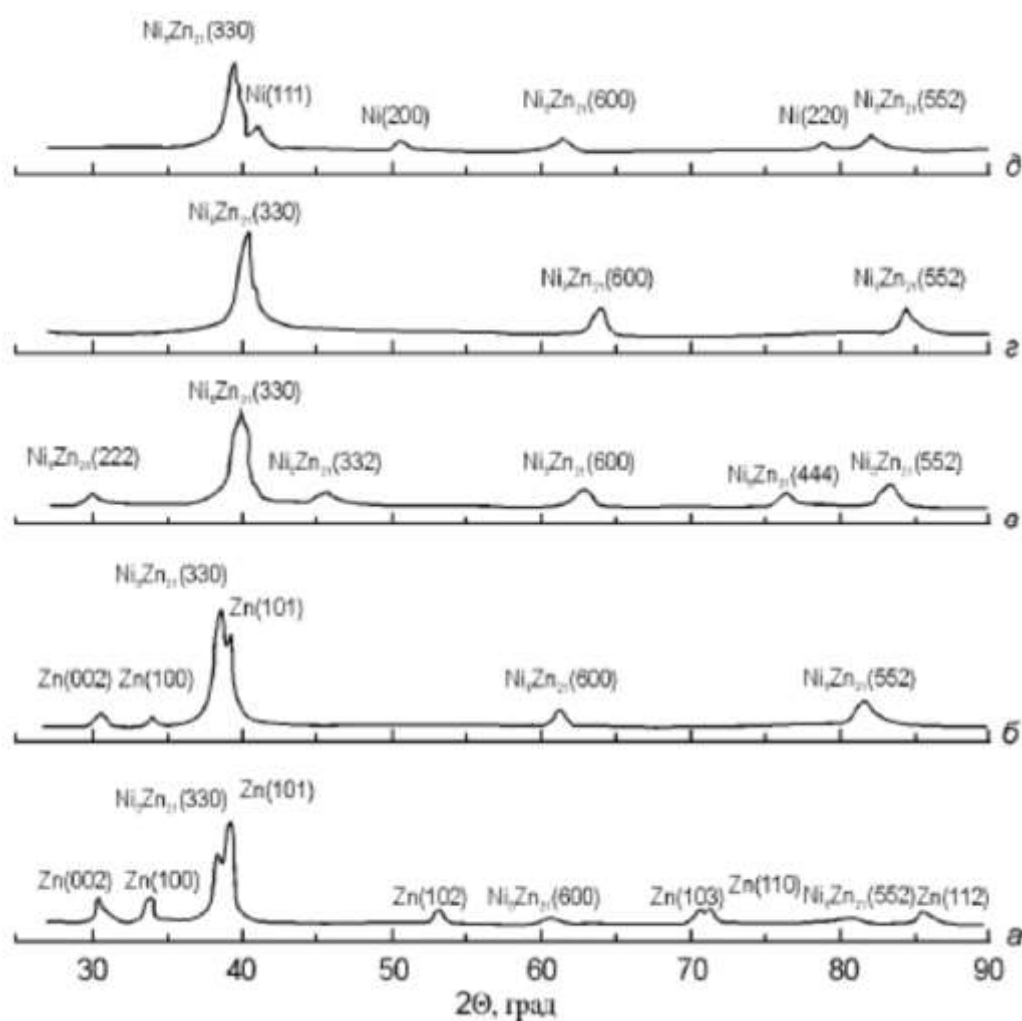


Рис. 1.2. Рентгенограммы сплава Zn – Ni при содержании Ni, ат. %: а – 8 ÷ 12; б – 13 ÷ 15; в – 19 ÷ 20; г – 33; д – 34 ÷ 51

Исследования показали, что сплав по толщине покрытия имеет разный состав сплава по мере роста из двух видов электролита. Зависимость

содержания никеля от толщины для двух видов электролита представлена на рис. 1.3. Показано, что наблюдаемое содержание Ni по мере роста пленок сопровождается изменением их фазового состава. Так, покрытие толщиной менее 0,3 мкм состоит из твердого раствора цинка в никеле и небольшого количества мелкокристаллического цинка [16].

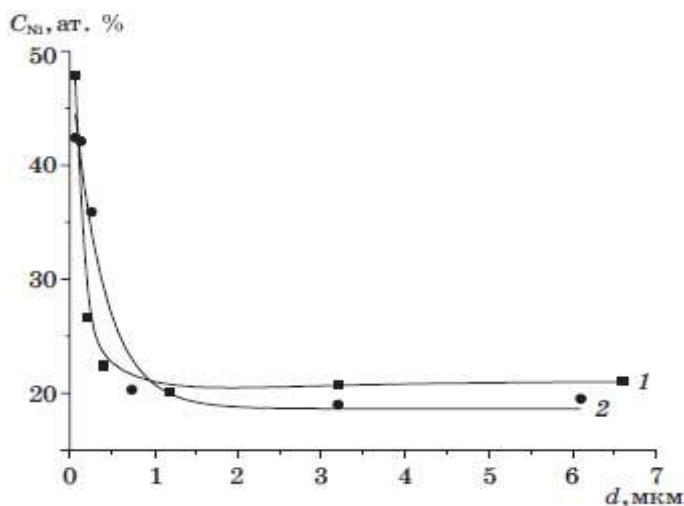


Рис. 1.3. Зависимость содержания никеля от толщины покрытия для слабокислого хлоридного (1) и аммиакатно – дифосфатного (2) электролитов

С увеличением количества Ni в сплаве усиливается процесс выделения водорода. Этот процесс был зафиксирован при образовании плохо закристаллизованного твердого раствора цинка в никеле в режиме малых плотностей тока ($0,05 \text{ A/дм}^2$) и напряжении $E^0 = (-0,75 \div -1,15) \text{ В}$. Исходя из этого, можно сделать вывод, что наводороживание препятствует нормальному росту кристаллов в процессе формирования кристаллической фазы никеля [15].

1.4. Факторы, влияющие на состав Zn – Ni покрытия и на выход по току

На состав покрытия и его свойства оказывают влияние многие факторы: вид электролита, рН электролита, концентрация компонентов в растворе, температура, время, плотность тока, перемешивание, использование поверхностно активных веществ (ПАВ).

Рассмотрим некоторые факторы в отдельности.

1.4.1. Влияние температуры

Повышение температуры при постоянных условиях (плотность тока и состав электролита), как правило, снижает катодную поляризацию, способствуя образованию крупных кристаллов в осадке, увеличивает выход металла по току, приводит к уменьшению количества внедряющегося в покрытие водорода.

Для сплава Zn – Ni повышение температуры электролита снижает поляризацию никеля и уменьшает диффузионные ограничения цинка, что сильно влияет на состав покрытия. Так как повышение температуры приводит к образованию крупнозернистого осадка, что отрицательно влияет на пластичность, то параллельно повышают плотность тока, компенсируя обратное действие температуры на структуру [3, 18].

На примере аммиачного и хлоридного электролитов было выявлено, что с повышением температуры до 60 °С содержание никеля в составе покрытия увеличилось. Эту зависимость авторы работы [18] объясняют уменьшением катодной поляризации при восстановлении ионов никеля. Лучшее по качеству осадки получаются при 40 °С – серого цвета, пластичные, при 60 °С – блестящие, но хрупкие, при 20 °С – темные, пластичные.

В цианистых электролитах покрытие получается блестящим, но с повышением температуры осадок темнеет.

1.4.2. Влияние плотности тока

Повышение плотности тока в большинстве случаев способствует образованию мелкозернистого покрытия металла. Однако, повышать плотность тока не учитывая условия осаждения и параметры электролита нельзя, так как это приводит к образованию рыхлого осадка в виде дендритов, покрытие получается хрупким [5].

Плотность тока при электроосаждении сплава влияет на соотношение компонентов в сплаве, следовательно, на свойства покрытия и его внешний вид.

Поповичем В.А. и Агаповым В.Н. [19] при электроосаждении сплава было установлено, что в хлоридном электролите покрытие с содержанием никеля около 10 % ($i = 0,5 \div 1 \text{ А/дм}^2$), при повышении плотности тока уменьшается, однако, при $i = 3 \text{ А/дм}^2$ содержание никеля увеличивается (образуется новая фаза с обогащенным никелем).

1.4.3. Природа электролитов

Гальваническое покрытие сплавом цинк – никель является весьма коррозионностойким и при содержании никеля в сплаве больше 20 % является анодным по отношению к стали. В связи с этим разработка технологии электроосаждения блестящих и полублестящих покрытий сплавами цинк – никель заданного состава из комплексных электролитов представляет актуальную задачу.

Существует множество электролитов для осаждения сплава Zn – Ni при разных режимах осаждения и с разным содержанием никеля в покрытии. К таким электролитам относятся: оксалатные, пирофосфатные, цианистые, цианидные, хлористые, сульфаматные, аммиакатные, сульфатные и комплексные, такие как хлоридно – аммиакатные, этилендиаминовые и другие.

Покрытия из цианистых электролитов [5] содержали от 0,5 до 2 % Ni, были блестящими со светло – желтым оттенком и имели хорошую коррозионную

стойкость в атмосфере с повышенной влажностью, чем простое цинковое покрытие.

Из аммиакатных электролитов образуются покрытия с содержанием Ni 10 – 30 % и больше, имеют светло-серый цвет. При испытании на коррозию в солевом тумане 3 % – ного раствора NaCl и температуре 30 °C в течение 20 суток на покрытии образовалась питтинговая коррозия. К тому же, чем больше содержание Ni, тем больше повышается хрупкость покрытия в результате плохой адгезии с подложкой и наводороживанием. Наилучшим во всех отношениях являются покрытия с содержанием никеля 10 – 15 %. Покрытие эластично, имеет анодный характер защиты изделия и является более коррозионностойким: продукты коррозии образуются на 14 сутки [6].

Пирофосфатный электролит работает при невысоких катодных плотностях тока (до 5 А/дм²), но осадок не содержит оптимальных 7 – 11 % никеля и, следовательно, не имеет достаточную коррозионную стойкость и пластичность [7].

Таким образом, при разных видах электролита механизм осаждения сплава не одинаков.

1.4.4. Влияние pH электролита

В зависимости от состава электролита происходит разное влияние pH на состав и вид покрытия, но в основном влияние pH описывают в комплексе с другими параметрами: температурой, плотностью тока.

Кудрявцевым Н.Т. было установлено, что с повышением значения pH хлоридного электролита увеличивается содержание никеля в покрытии, на выход по току pH влияет меньше. Если электролит кислый (pH = 3 – 4), то покрытие будет хрупким с большими внутренними напряжениями, при осаждении выделяется водород.

В аммиакатных электролитах при повышении pH до 10 никеля больше на 40 %, чем в электролите с pH = 5 [3]. В хлоридно – сульфатном электролите при повышении pH от 2 до 5 снижает содержание никеля с 28 до 14 % [20].

Для стабилизации величины рН, как известно, используют буферные растворы. Наиболее эффективные буферные растворы готовят из растворов слабой кислоты (к ним относится борная, лимонная и аминокислотная кислоты) и ее соли или слабого основания и его соли.

Ацетатный буферный раствор представляет собой раствор уксусной кислоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa . Аммиачный буферный раствор представляет собой раствор гидроксида аммония NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl . Буферное действие подобных растворов основано на следующих процессах: если к ацетатному буферному раствору $[\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}]$ прибавить в пределах буферной емкости раствор щелочи, то будет происходить нейтрализация гидроксида слабой кислотой, при добавлении к ацетатному буферному раствору сильной кислоты ионы водорода связываются анионами слабой кислоты, образующейся при диссоциации соли. Таким образом, в результате связывания гидроксид – ионов или ионов водорода, возникающих при добавлении сильного основания или сильной кислоты, рН буферного раствора практически не изменяется. Аналогично действие аммиачного буферного раствора [21 – 23].

1.4.5. Влияние перемешивания электролита

Перемешивание часто применяют в электролитических ваннах для поддержания постоянной концентрации раствора у электродов и устранения концентрационной поляризации. Однако при перемешивании следует периодически фильтровать раствор для очистки его от загрязнений шламом.

Исследователями не было установлено однозначного влияния перемешивания на вид осадка. При перемешивании получают как крупнозернистые, так и мелкозернистые осадки.

Перемешивание электролита осуществляют с помощью мешалок, сжатым воздухом, либо обеспечивают циркуляцию электролита во всем объеме электролитической ванны [3, 5, 18].

1.4.6. Влияние поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества вводят в электролит в целях повышения электропроводности электролита, улучшения смачиваемости электродов, уменьшения напряжений, комплексообразования и улучшения буферных свойств, а также для влияния на процессы электроосаждения металлов. Механизм влияния ПАВ зависит от их природы и концентрации, состава и свойств электролита.

Особое распространение имеют органические добавки, которые обладают способностью адсорбироваться на поверхности катода. Предполагается, что при соответствующих условиях поверхностно-активные вещества перекрывают поверхность осаждения, вследствие чего происходит процесс торможения осаждения металлов. При этом структура и свойства осадков будут зависеть от относительных скоростей осаждения металла и адсорбции ПАВ. Если скорость осаждения металла по сравнению со скоростью адсорбции выше и пассивируются отдельные активные участки, то образуется неоднородный по структуре и неравномерный по толщине осадок. В том случае, если скорость адсорбции велика, катод покрывается сплошным слоем поверхностно-активных веществ. В результате, требуется высокая энергия активации для проникновения ионов металла через адсорбционный слой, потенциал катода смещается в сторону электроотрицательных значений. Поверхность катода становится энергетически однородной, и ионы металла разряжаются с одинаковой скоростью на всех его участках, образуется мелкозернистое равномерное покрытие [18, 20, 24].

Однако не во всех случаях добавки органических веществ оказывают определенное действие на катодный потенциал, и образуется определенный вид осадка, к тому же следует учитывать влияние других факторов, которые имеют совершенно иное воздействие на процесс осаждения компонентов покрытия и поверхностно-активных веществ.

В последнее время органические добавки к электролитам широко используются в гальванотехнике для получения блестящих и ровных по

микрорельефу осадков. К таким добавкам относятся специально разработанные продукты конденсации ОС – 20, синтанол ДС – 10. Они подразделяются на анионоактивные, катионоактивные и молекулярные типы.

Для осаждения цинк – никелевого сплава широко применяют такие поверхностно-активные вещества, как: декстрин, желатин, глицин, диглицин, сахарин. Каждая добавка по-разному влияет на процесс осаждения, в зависимости от природы электролита и добавки варьируют параметрами осаждения (температура, плотность тока, рН, время осаждения).

Таким образом, выбор ПАВ для получения покрытий с необходимыми внешними свойствами, структурой зерна и составу проводят в основном эмпирическим путем [10, 25, 26].

1.5. Методы контроля покрытий

Качество осажденного покрытия оценивается по внешнему виду, физико-химическим и механическим свойствам. Покрытия в зависимости от их вида и назначения обязательно должны контролироваться на толщину, сцепляемость с основой, сопротивление коррозии и на пористость, если покрытия с оловом или свинцом. В зависимости от требований, предъявляемых к покрытию, следует оценивать твердость, внутренние напряжения, износостойкость, отражательную способность и другие требуемые свойства покрытия.

Толщина покрытий определяется методами без разрушения и с разрушением металла покрытия. К первым относятся измерения микрометром, магнитным или электромагнитным приборами, а также на основании массы покрытия. Микрометром, возможно, измерить толщину лишь для тонких листов, лент и проволок. Магнитным или электромагнитным приборами толщину покрытия устанавливают по градуированным кривым, построенных по результатам отрыва магнита от поверхности деталей из ферромагнитного металла, покрытых слоем немагнитного или слабомагнитного материала. Ошибка измерения не превышает 10 %. Определение толщины покрытия по массе предусматривает лишь среднюю толщину и не применима для деталей с неравномерным покрытием.

К методам с разрушением покрытия относятся методы химического и микроскопического определения толщины слоя. Химический метод заключается в растворении всего слоя покрытия или покрытия на небольшом испытуемом участке поверхности с применением растворителя, который не реагирует с основным металлом. В первом случае толщину покрытия оценивают по разности масс. Во втором случае толщину покрытия оценивают по количеству капель, нанесенных на одно и то же место, до обнажения основного металла. Микроскопическим методом измеряют толщину по поперечному срезу образца при большом увеличении.

Прочность сцепления электроосажденного осадка с основой оценивается качественно по результатам испытания на изгиб до излома, если листовая материал, либо натиранием кругами или щетками, нанесением сетки царапин. Критерием оценки прочности сцепления является степень отслаивания покрытия.

Пористость покрытия определяется действием реагентов, дающих окрашенные соединения с ионами основного металла или подслоя. Существуют два способа: наложение фильтровальной бумаги на испытываемую поверхность, пропитанную реактивом и погружение образца в емкость с реактивом. В порах образуется окрашенное соединение, по количеству пятен, приходящихся на единицу поверхности, судят о степени пористости покрытия.

Внутренние напряжения, возникающие при электроосаждении металла, могут быть причиной растрескивания и отслаивания покрытий. Оценка внутренних напряжений осуществляется по величине отклонения и направлению смещения начала или конца катода, в зависимости от способа крепления. Наблюдение проводилось при помощи микроскопа.

Твердость покрытия измеряется путем вдавливания алмазной пирамиды под действием нагрузки в течение определенного времени с последующим измерением глубины отпечатка. Числом твердости является отношение нагрузки к поверхности отпечатка.

Блеск осадков оценивают путем визуального осмотра поверхности, а также на основе измерений интенсивности зеркально-отраженного и диффузно-рассеянного света на рефлектометре и фотометре.

Защитные и антикоррозионные свойства покрытий определяются в зависимости от условий эксплуатации изделий. Для оценки данного свойства требуется воссоздания условий эксплуатации в специальных камерах и проведение их в ускоренном режиме с применением ускоряющих факторов: повышение концентрации коррозионно-активных агентов, температуры и степени влажности окружающей среды [26, 27].

1.6. Методы определения плотности тока

Для определения допустимой плотности тока по результатам одного эксперимента может быть использована ячейка Хулла (рис. 1.4.), в которой катодная пластина АВ расположена под углом к аноду СД.

Размеры сторон ячейки зависят от ее объема. Для ячейки объемом 250 мл: $a=64$, $b=48$, $c=102$, $d=127$, $h=65$ мм. Для ячейки объемом 1000 мл: $a=85$, $b=120$, $c=127$, $d=212$, $h=85$ мм.

После электроосаждения покрытия в течении одного часа при заданной силе тока I (А) определяется длина участка бездефектного покрытия (расстояние x в мм). Допустимая плотность тока i_k (А/дм²) определяется для ячейки Хулла объемом 250 мл по формуле: $i_k = I \cdot 3,3 [1 - 0,434 \ln (x/10)]$; для объема 1000 мл по формуле: $i_k = I \cdot 5,1 [1 - 0,434 \ln (x/10)]$. [32].

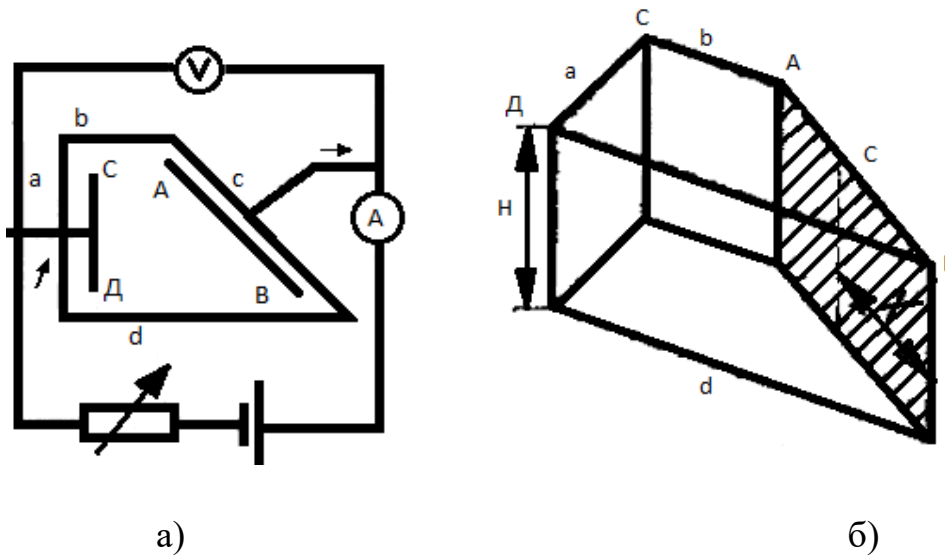


Рис. 1.4. Схема установки для определения допустимой плотности тока:

а) – схема установки; б) – ячейка Хулла; СД – анод; АВ – катод; b , d – боковые стороны; x – длина пластины с качественным покрытием; h – высота ячейки; a , b , c , d – стороны ячейки.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика эксперимента

2.1.1. Приготовление электролита для электроосаждения сплава

При исследовании электроосаждения сплава цинк – никель использовали трехслойную систему покрытия. На поверхность осаждали последовательно никель – медь – никель. Для осаждения приготовлены три раствора электролита.

1. Хлоридный электролит никелирования (табл. 2.1.).

Первым слоем наносили никель, осажденный из хлоридного водного раствора. Этот слой улучшает сцепляемость с поверхностью для дальнейшего покрытия. Кислотность электролита составляет $0 \div 1$.

Таблица 2.1

Состав использованного электролита №1

Хлористый никель $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	180 г/л
Соляная кислота HCl	190 г/л

2. Электролит меднения. Далее был приготовлен электролит, содержащий CuSO_4 для нанесения медного слоя на детали. Этот слой служит для выравнивания поверхности, делая ее более блестящей. Кислотность электролита составляет 7. Состав медного электролита приведен в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Состав использованного электролита №2

Медь сернокислая $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	190 г/л
Серная кислота H_2SO_4 , 96%	30 г/л
Блескообразователь А	0,5 г/л
Блескообразователь Б	0,5 г/л
Хлорид натрия NaCl	0,01 г/л

3. Серноокислый электролит никелирования (табл. 2.3.). Третий электролит для «финального покрытия» – сульфатный электролит, содержащего специальные добавки – блескообразователи, а так же присутствует добавка цинка 10 моль.%. Покрытие наносили при 0,8 А от 1 до 6 минут. Кислотность электролита составляет $4,5 \div 5,5$.

Таблица 2.3

Состав использованного электролита №3

Никель серноокислый $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	130 г/л
Аммоний хлористый NH_4Cl	25 г/л
Кислота борная H_3BO_3	35 г/л
1,4 – бутиндиол	0,5 г/л
Сахарин, 98%	1 г/л
Барбитуровая кислота $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	0,03 г/л
Цинк серноокислый $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	28,74 г

2.1.2. Подготовка поверхности образцов

Образцы обезжиривались в течение 2 минут при $i = 0,4$ А, затем промывали в теплой дистиллированной воде.

Таблица 2.4

Состав раствора для обезжиривания

Фосфат натрия $\text{Na}_3(\text{PO}_4)_2$	50 г/л
Карбонат натрия Na_2CO_3	50 г/л
Гидроксид натрия NaOH	15 г/л
Силикат натрия Na_2SiO_3	4 г/л

2.1.3. Контроль состава электролита

Составы электролитов контролировались химическим анализом методом комплексометрического титрования. Суммарное содержание никеля и цинка определяли методом обратного титрования избытка трилона Б,

раствором цинка в присутствии индикатора кислотного хромогена черного. Точность определения в количестве Zn и Ni $\pm 0,05$ мас. %.

Раствор цинка готовили из 2 г цинка, взвешенного с точностью до четвертого знака, растворяли в 50 мл серной кислоты в соотношении (1 : 5) и переливали в литровую колбу, нейтрализуя аммиаком до красного цвета конго, доводили до метки водой и тщательно перемешивали. Таким образом, в 1 мл раствора содержалось 0,002 г цинка.

Аликвоту в 2 мл помещали в мерную колбу емкостью 50 мл, доводили до метки водой и перемешивали. В несколько колб отбирались пробы по 1 мл, разбавлялись 20 мл воды и нейтрализовали концентрированным аммиаком (8 – 10 капель до pH = 9 ÷ 10), прибавляли 10 мл раствора трилона Б, затем добавили щепотку хромогена черного и титровали раствором цинка до перехода синего цвета раствора в сиреневый. В другую коническую колбу помещали такое же количество раствора, какое было взято для титрования суммарного содержания никеля и цинка, нейтрализовали аммиаком с избытком 5 мл, прибавляли 25 мл раствора диметилглиоксима и нагревали, избегая кипения, до коагуляции осадка диметилглиоксимата никеля.

Раствор с осадком, охлажденный до 60 – 70 °С, фильтровали через фильтр средней плотности и промывали водой, нагретой до 50 – 60 °С. К фильтрату собранному в коническую колбу, добавили щепотку хромогена черного, 10 мл трилона Б и избыток последнего титровали раствором цинка точно так же, как суммарное содержание никеля и цинка [28].

Формула для расчета концентраций по закону эквивалентов:

$$C_H = \frac{C_{Tp} \cdot V_{Tp} - C_{Zn}^{cm} \cdot V_{Zn}}{1/25} \quad (2.1)$$

где C_{Tp} – концентрация трилона Б, моль экв/л;

V_{Tp} – объем трилона Б, взятый для титрования суммы цинка и никеля, мл;

C_{Zn}^{cm} – концентрация стандартного раствора цинка, моль экв/л;

V_{Zn} – объем раствора цинка, взятый для титрования избытка трилона Б, в мл.

Содержание рассчитанного цинка и никеля данным методом анализа было подтверждено атомно-эмиссионным спектральным анализом (приложение 3).

2.1. 4. Установка для электроосаждения сплава

Осаждение сплава проводили электрохимическим методом в гальванической ванне постоянного тока. Использовали трехслойную систему покрытия.

Для электроосаждения сплава использовали электролизер (рис. 2.1), состоящий из ванны 1 (стеклянный стакан), в которую наливают электролит, источника постоянного тока 4, двух никелевых анодов 2, погруженных в электролит с пластинкой из меди 3 (катод).

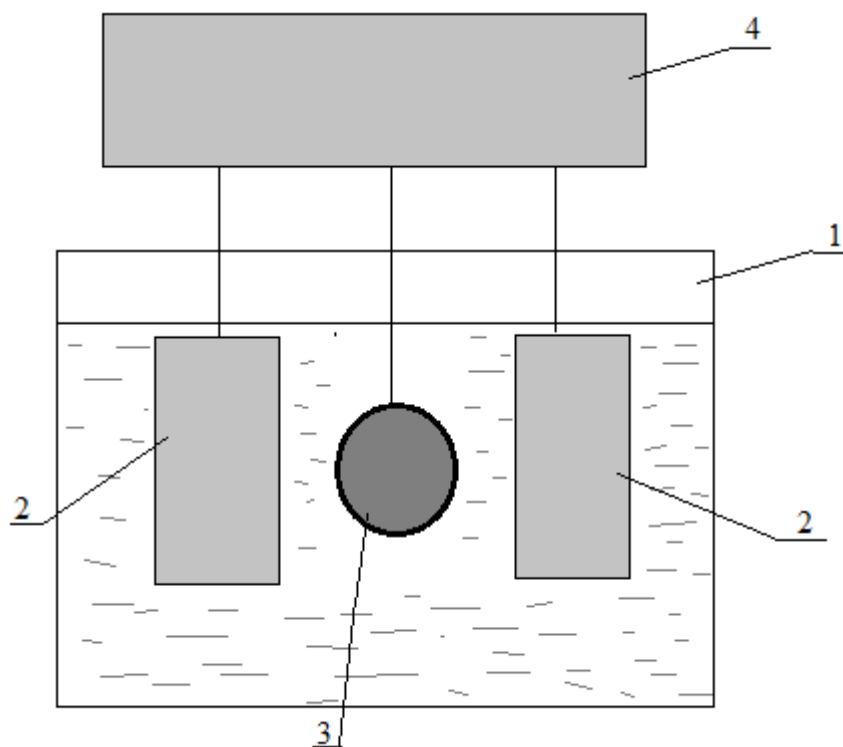


Рис. 2.1. Схема установки для электроосаждения:

1 – ванна; 2 – аноды; 3 – катод; 4 – источник постоянного тока

2.1.5. Определения выхода по току сплава

Выход по току рассчитывали по формуле:

$$ВТ = \frac{m_2 - m_1}{m_{расч}} \cdot 100\% = \frac{\Delta m}{m_{расч}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где m_1 – масса катода до нанесения покрытия;

m_2 – масса катода после нанесения покрытия;

$m_{расч}$ – масса осадка, теоретически рассчитанная по закону Фарадея.

Закон Фарадея:

$$m_{расч} = \frac{M}{z} \cdot \frac{It}{F}, \quad (2.3)$$

где $m_{расч}$ – масса осаждаемого металла, г;

F – постоянная Фарадея, $F = 96487$, Кл;

M – молярная масса вещества, г/моль;

z – валентное число ионов вещества;

I – ток в цепи, А;

t – время электролиза, мин.

Так как мы осаждали не чистый компонент, а сплав, то для расчетов требуется молярная масса двух веществ, которая называется эквивалентной молярной массой сплава $M_{спл}^{ЭКВ}$, и закон Фарадея будет записываться в виде:

$$m_{расч} = \frac{M_{спл}}{z} \cdot \frac{I\tau}{F} = M_{спл}^{ЭКВ} \cdot \frac{I\tau}{F}, \quad (2.4)$$

$$M_{спл}^{ЭКВ} = \frac{m_{спл}}{n_{спл}^{ЭКВ}} = \frac{m_{спл}}{\frac{m_{Ni}}{M_{Ni}^{ЭКВ}} + \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}^{ЭКВ}}} = \frac{m_{спл}}{\frac{m_{Ni} \cdot z_{Ni}}{M_{Ni}} + \frac{m_{Zn} \cdot z_{Zn}}{M_{Zn}}}, \quad (2.5)$$

$$n_{спл}^{ЭКВ} = n_{спл} \cdot z = \frac{m_{спл}}{M_{спл}^{ЭКВ}}. \quad (2.6)$$

Преобразовав уравнение (2.6), получаем:

$$M_{спл}^{ЭКВ} = \frac{M_{Zn} \cdot M_{Ni}}{\frac{m_{Zn}}{m_{спл}} \cdot M_{Ni} + \frac{m_{Ni}}{m_{спл}} \cdot M_{Zn}} = \frac{M_{Zn}^{ЭКВ} \cdot M_{Ni}^{ЭКВ}}{\omega_{Zn} \cdot M_{Ni}^{ЭКВ} + \omega_{Ni} \cdot M_{Zn}^{ЭКВ}}, \quad (2.7)$$

где $M_{Zn}^{ЭКВ}$, $M_{Ni}^{ЭКВ}$ – молярные эквиваленты цинка и никеля, г/моль;

ω_{Zn} , ω_{Ni} – массовые доли цинка и никеля в сплаве.

2.1.6. Определения толщины осажденного покрытия

Расчетная толщина цинк – никелевого покрытия рассчитывается по формуле:

$$\delta_{расч} = \frac{\Delta m}{d_{спл} \cdot S}, \quad (2.8)$$

где $d_{спл}$ – плотность сплава, кг/м³;

Δm – масса осажденного сплава, кг;

S – площадь рабочей поверхности катода, м².

Плотность сплава рассчитывали по формуле:

$$d_{спл} = \frac{m_{спл}}{V_{спл}} = \frac{m_{спл}}{V_{Zn} + V_{Ni}} = \frac{m_{спл}}{\frac{m_{Zn}}{d_{Zn}} + \frac{m_{Ni}}{d_{Ni}}}. \quad (2.9)$$

Преобразуя уравнение (2.9), получаем

$$d_{спл} = \frac{d_{Zn} \cdot d_{Ni}}{d_{Ni} \cdot \omega_{Zn} + d_{Zn} \cdot \omega_{Ni}}, \quad (2.10)$$

где d_{Zn} , d_{Ni} – плотность цинка и никеля, кг/дм³;

ω_{Zn} , ω_{Ni} – массовые доли цинка и никеля в сплаве.

2.1.7. Коррозионные испытания

Для оценки коррозионной стойкости покрытия образцы помещали в 3 % – ный раствор NaCl и выдерживали в течение 32 суток при $T = 20$ °С.

2.1.8. Изучения покрытия на сканирующем электронном микроскопе

Для изучения качества покрытия, выявления дефектов на поверхности образцов, использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM – 6460LV с компьютерным контролем.

2.1.9. Методика определения плотности тока в ячейке Хулла

Для исследования был приготовлен раствор, содержащий никель и цинк состав которого ($ZnCl_2 = 4г / 300$ мл $NiSO_4$). Использовали электролит для третьего слоя (табл. 2.3). Покрытие наносили на латунную пластину такого же состава, как исследуемые детали. Полученную пластину прикладывали к

специальной линейки (рис. 2.2), по ней определяли интервал плотности тока, при котором получилось желаемое качество покрытия.

Таблица 2.5

Режим электролиза

Сила тока	2А
Продолжительность процесса	10мин
Температура	20°С
Катод	Полированная латунная пластина
Анод	Никелевый
Эталонное покрытие	Ярко – блестящее по всей поверхности



Рис.2.2. Экспериментальная линейка ячейки Хулла

2.2. Обсуждение результатов

2.2.1. Первая серия результатов по изучению трехслойного покрытия

Опыты по изучению трехслойного покрытия проводили, осаждая последовательно никелевое – медное – никель – цинковое покрытия на латунные шары с площадью поверхности $S = 0,2 \text{ дм}^2$.

Для осаждения первого слоя использован хлоридный электролит (табл.2.1), он является вспомогательным и служит для сцепления с поверхностью. При нанесении первого слоя исследовали изменение выхода по току, толщины покрытия, скорости осаждения покрытия и качество покрытия деталей в зависимости от плотности тока. Испытания проводились при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, в при плотности тока $i = 2 \div 4,5 \text{ А/дм}^2$ в течение 3 мин. На основании этих опытов были построены зависимости различных параметров от плотности тока.

Для оценки скорости осаждения покрытия от плотности тока построен график, который представлен на рис. 2.1.

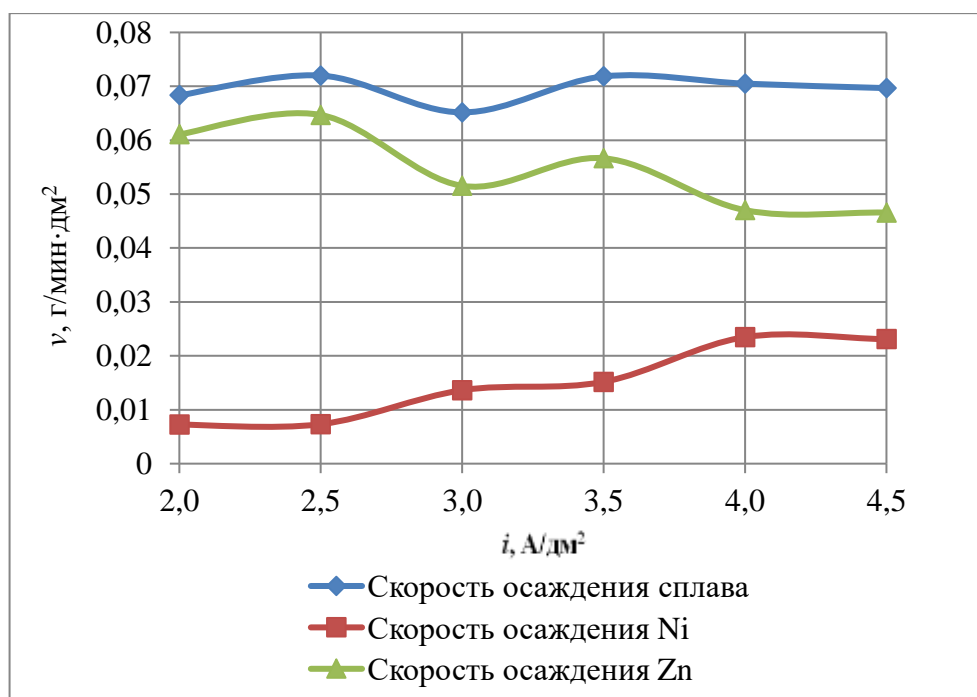


Рис. 2.1. Зависимость скоростей осаждения сплава и компонентов от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$

Из рисунка видно, что скорость осаждения сплава практически остается неизменной, скорость осаждения цинка уменьшается, а никеля увеличивается

с увеличением плотности тока. Во всем интервале плотности тока скорость осаждения цинка всегда выше скорости осаждения никеля.

Результаты опытов и расчеты представлены в Приложении 1.

Далее построена зависимость выхода по току сплава от плотности тока. Из приведенного ниже графика видно, что выход по току уменьшается с увеличением плотности тока.

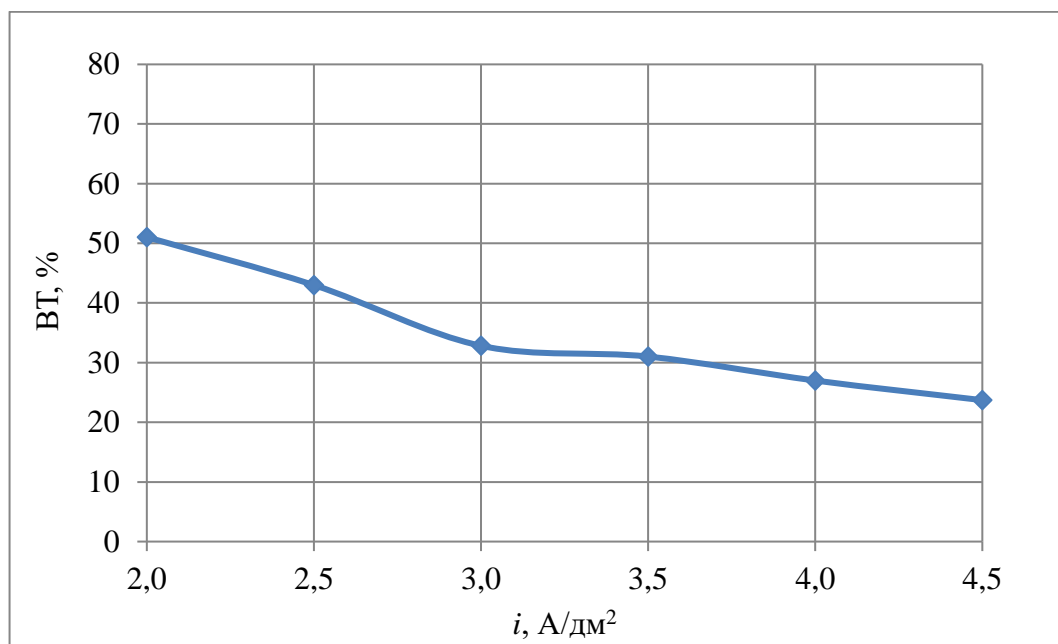


Рис. 2.2. Зависимость выхода по току сплава от плотности тока при $T = 20$ °С, $t = 3$ мин, $i = 2 \div 4,5$ А/дм², рН = $0 \div 1$

Анализируя данные по зависимости расчетной толщины от плотности тока, можно заметить, что толщина покрытия уменьшается, и существует три скачка, что, очевидно, связано с изменением доли никеля в сплаве.

Далее была построена зависимость доли никеля в сплаве от плотности тока. Из приведенного графика на рис. 2.4. можно увидеть, что доля никеля растет при увеличении плотности тока.

Покрывание первого слоя имеет малую толщину (~0,8 мкм), поэтому он не выравнивает поверхность образцов, образуется повтор рельефа. Микрофотографии представлены на рис. 2.5 при увеличении $\times 500$, также в Приложении 1 на рис. 2.5 при увеличении $\times 1000$.

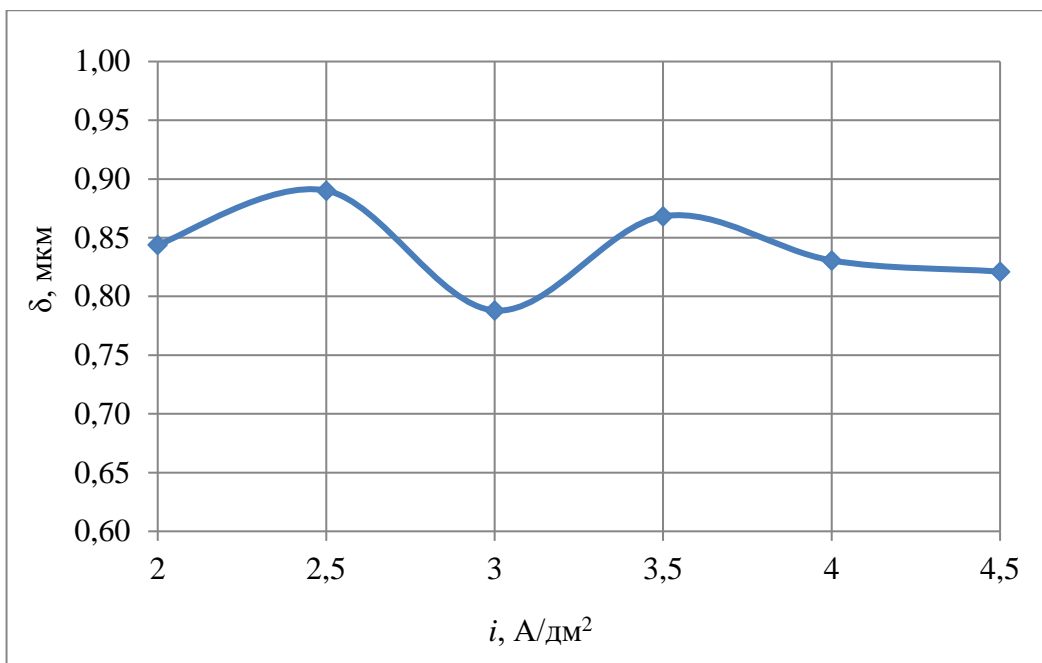


Рис. 2.3. Зависимость расчетной толщины покрытия от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$

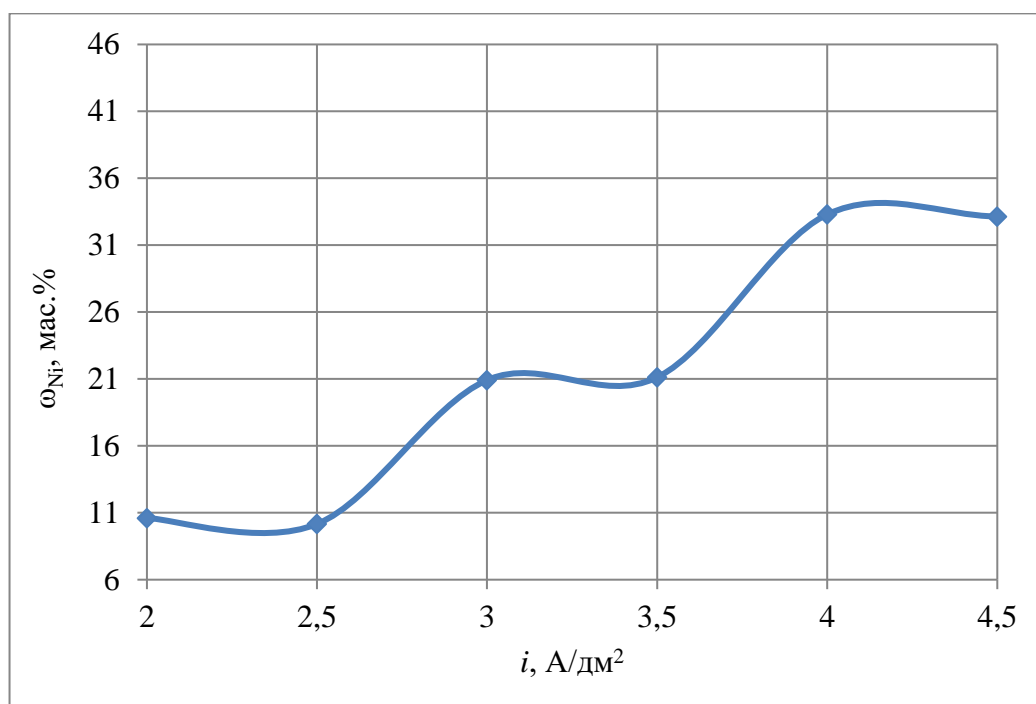


Рис. 2.4. Зависимость доли никеля в сплаве от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$

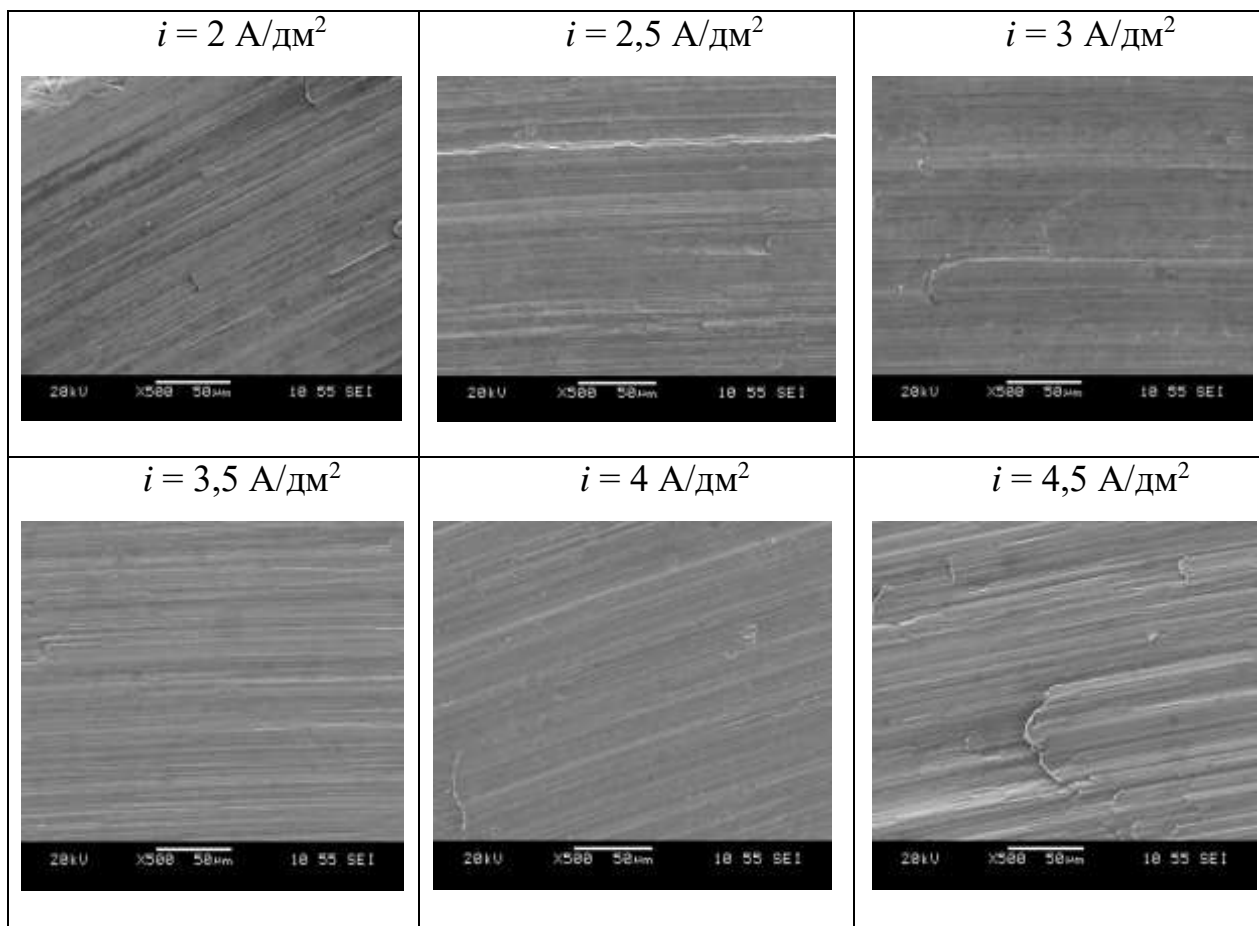


Рис. 2.5. Микрофотографии полученных покрытий после осаждения сплава Zn – Ni при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$, увеличение $\times 500$

Второй слой покрытия (медный), был осажден при следующих параметрах: $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 7$. Микрофотографии покрытий представлены на рис. 2.6. при увеличении $\times 500$, также в Приложении 1 на рис. 1.6 при увеличении $\times 1000$. По микрофотографиям видно, что данный слой получился не сплошным, на нем имеются участки без покрытия. Это не отвечает требованиям, предъявляемым к этому слою, так как может привести к наличию дефектов на следующем покрытии.

Затем было нанесено третье финальное покрытие, этот слой наносят с целью выравнивания поверхности, придания блеска и защиты от коррозии. Для нанесения слоя использован сульфатный электролит состава, указанного в табл. 2.3. Были заданы следующие параметры осаждения: $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$. Результаты эксперимента в виде графиков зависимости параметров от плотности тока представлены на рис. 2.7 – 2.10.

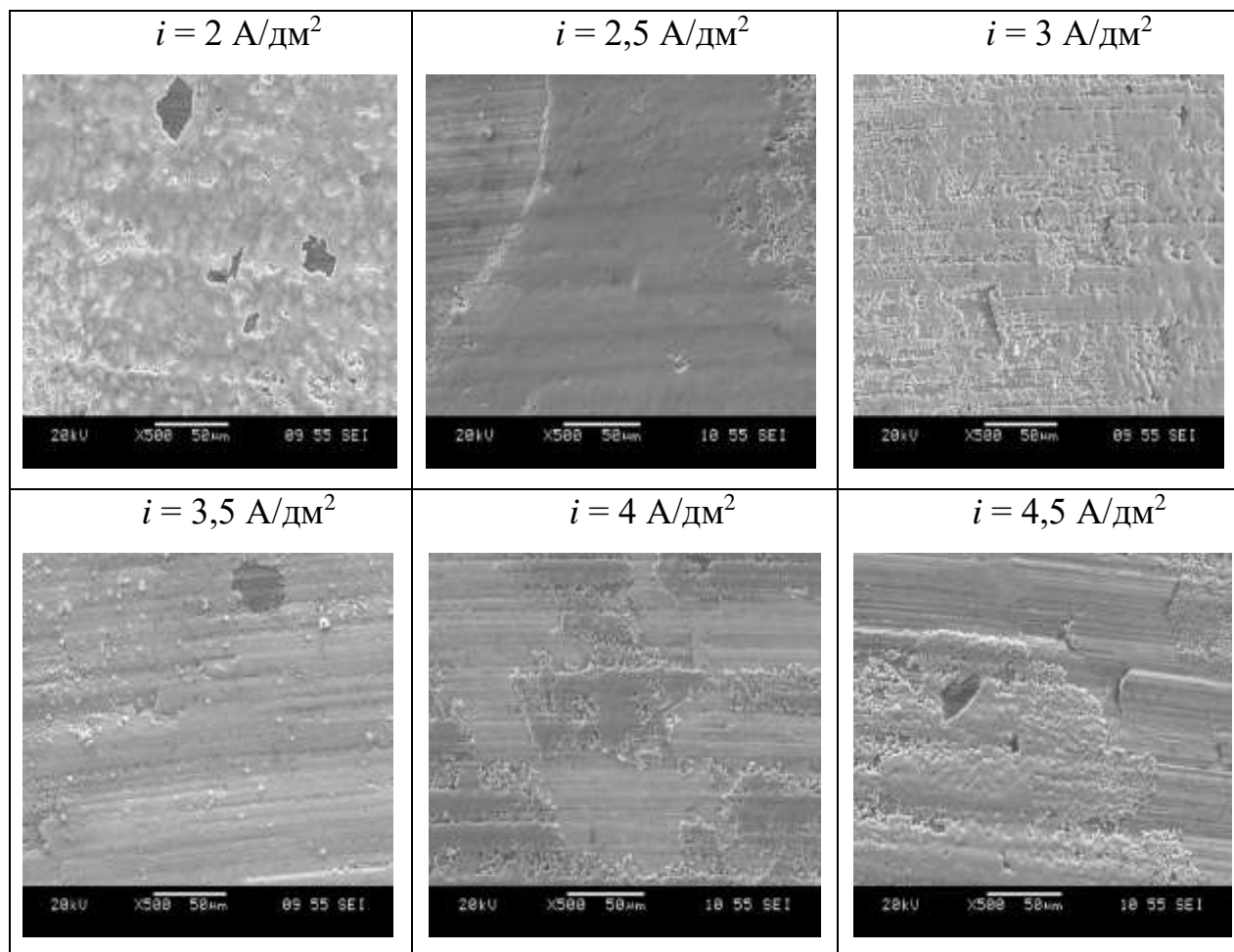


Рис. 2.6. Микрофотографии покрытий, полученных при осаждении сплава Zn – Ni при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 7$, увеличение $\times 500$

На графиках рис. 2.7 – 2.9. видно, что с повышением плотности тока увеличивается скорость осаждения, доля никеля в сплаве и расчетная толщина покрытия. А из рис. 2.10. видно, что выход по току не превышает 50 %, а с увеличением плотности тока выход по току уменьшается от 50 до 30 %. Уменьшение выхода по току можно объяснить увеличением выделения водорода с ростом плотности тока вследствие снижения перенапряжения водорода.

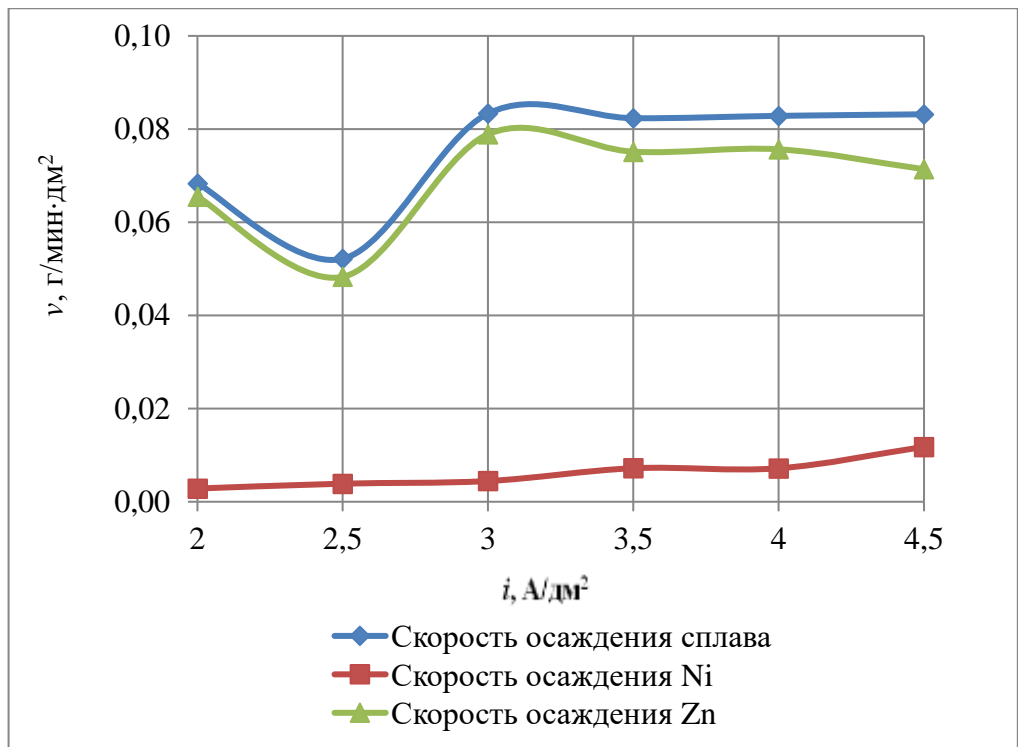


Рис. 2.7. Зависимость скоростей осаждения сплава и компонентов от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

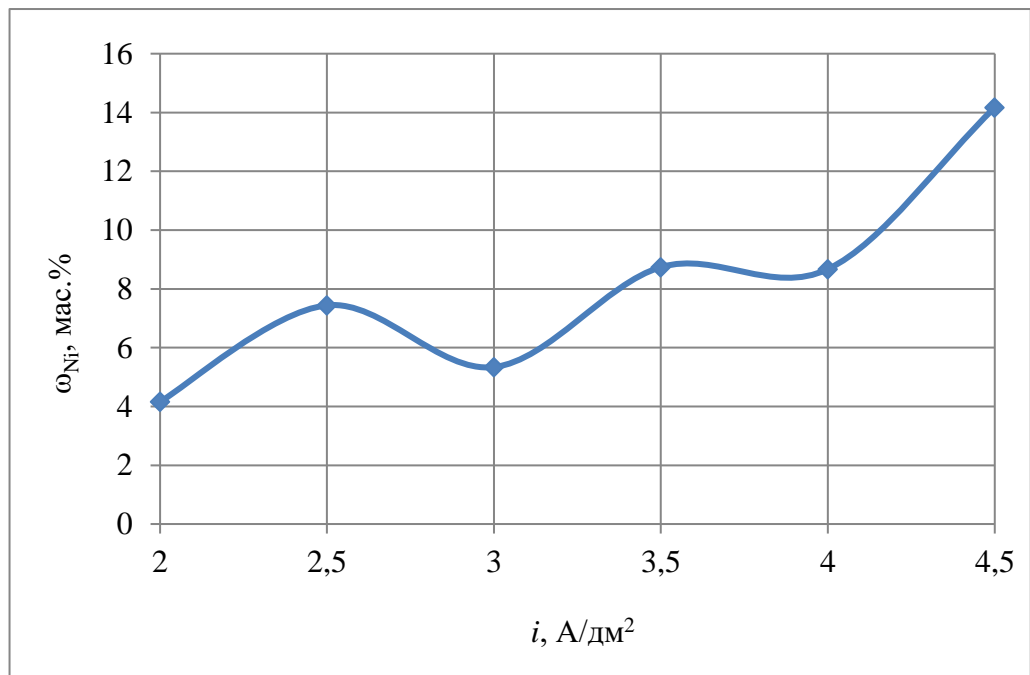


Рис. 2.8. Зависимость доли никеля в сплаве от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

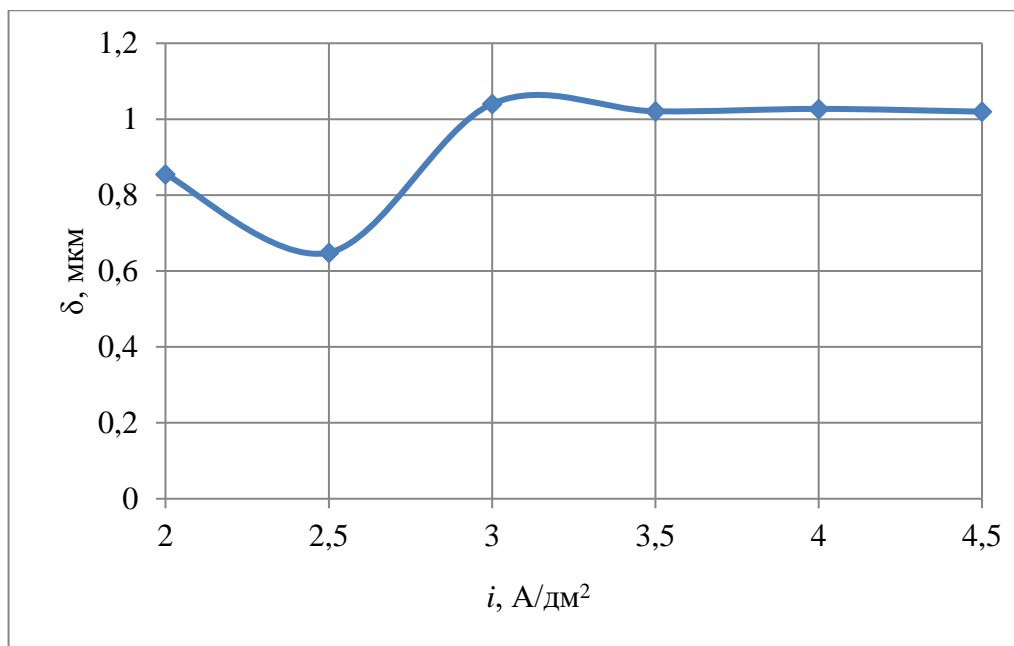


Рис. 2.9. Зависимость расчетной толщины покрытия от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,5 - 5$

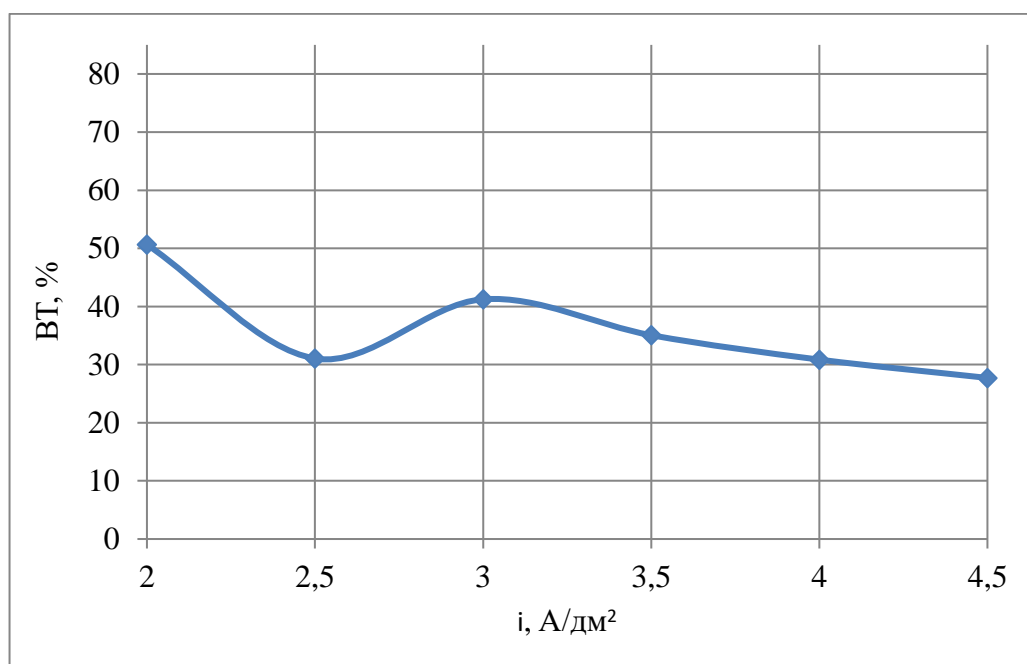


Рис. 2.10. Зависимость выхода по току сплава от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

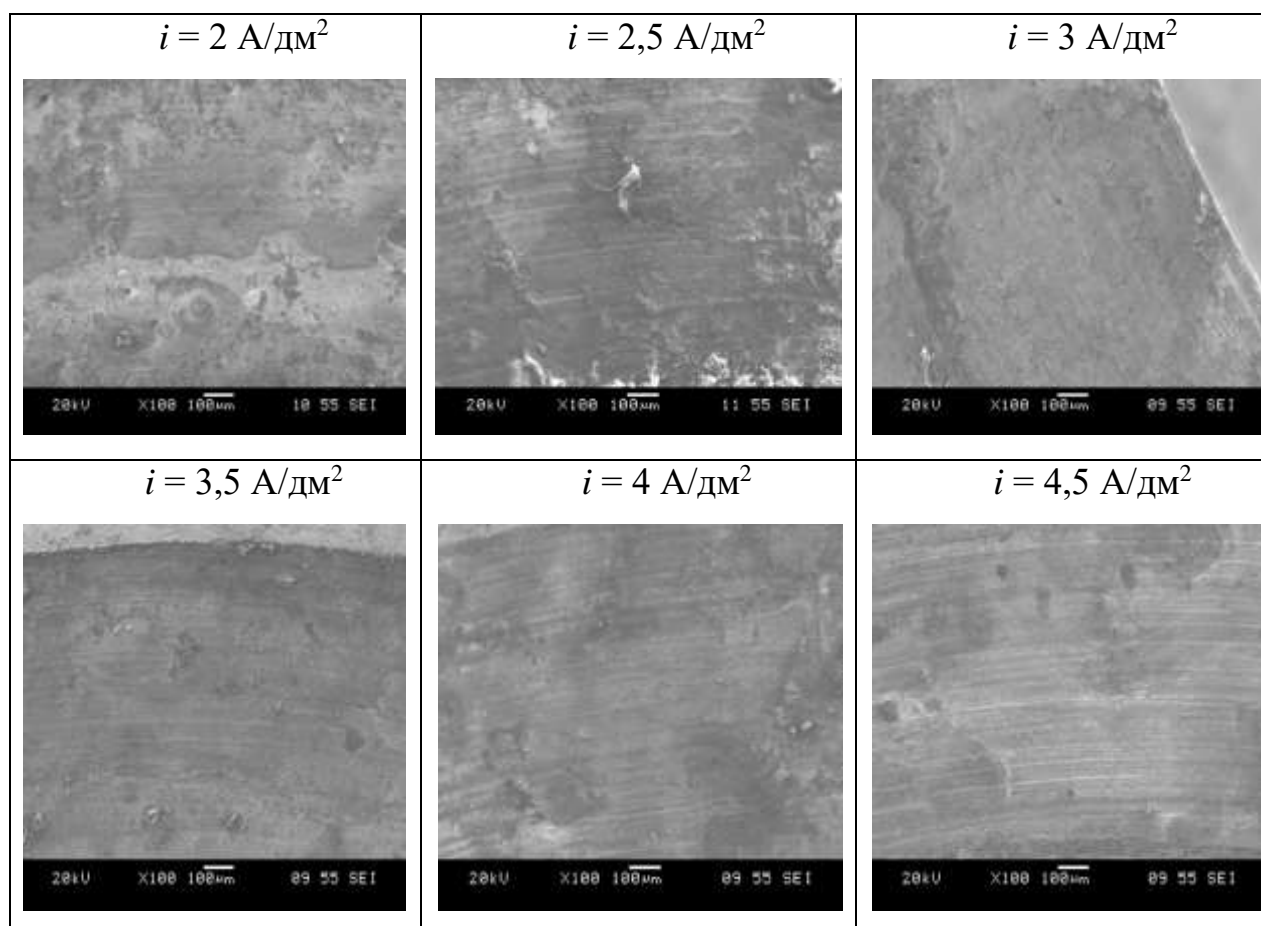


Рис. 2.6. Микрофотографии покрытий, полученных при осаждении сплава Zn – Ni при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$, увеличение $\times 100$

2.2.2. Вторая серии опытов по изучению трехслойного покрытия

Опыты по изучению трехслойного покрытия проводили, осаждая последовательно никелевое – медное – никель – цинковое покрытия на латунные шары с площадью $S = 0,2 \text{ дм}^2$.

Для осаждения первого слоя использован электролит (табл.2.1.) он является вспомогательным и служит для лучшего сцепления с поверхностью. При нанесении первого слоя исследовали изменение выхода по току, толщины, скорости осаждения покрытия и качества покрытия деталей от времени осаждения, испытания проводились при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, в интервале времени, $t = 1 \div 6 \text{ мин}$, $i = 4 \text{ A/дм}^2$. На основании этих опытов были построены зависимости различных параметров от времени.

Для оценки скорости осаждения от времени построен график, который представлен на рис.2.1. Из рисунка видно, что скорость осаждения никеля

немонотонно меняется со временем. Для оценки скорости осаждения от времени построен график, который представлен на рис.2.1.

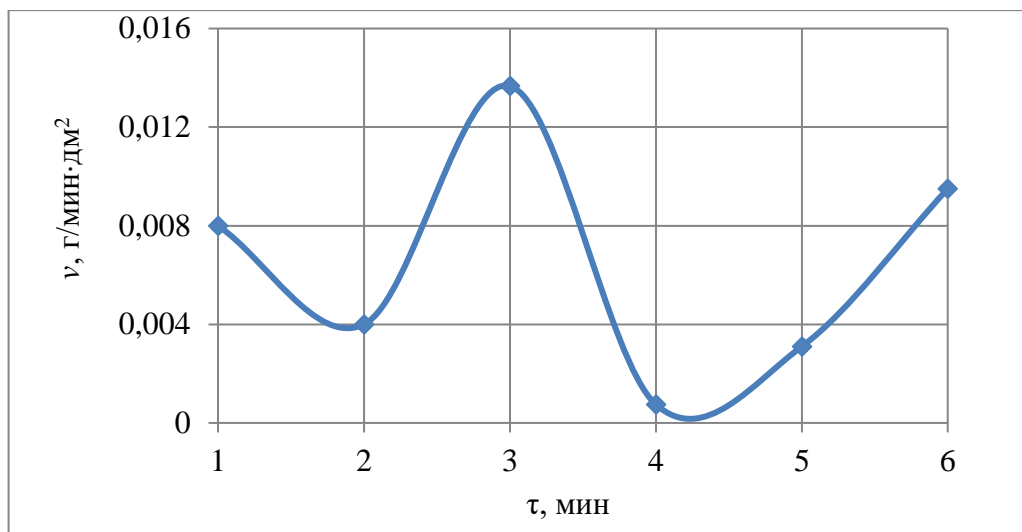


Рис. 2.1. Зависимость скорости осаждения никеля от времени при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 0\div 1$

Далее была построена зависимость выхода по току никеля от времени осаждения никеля. Из приведенного ниже графика видно, что выход по току немного изменяется с увеличением времени осаждения покрытия, и в среднем составляет около 10 %.

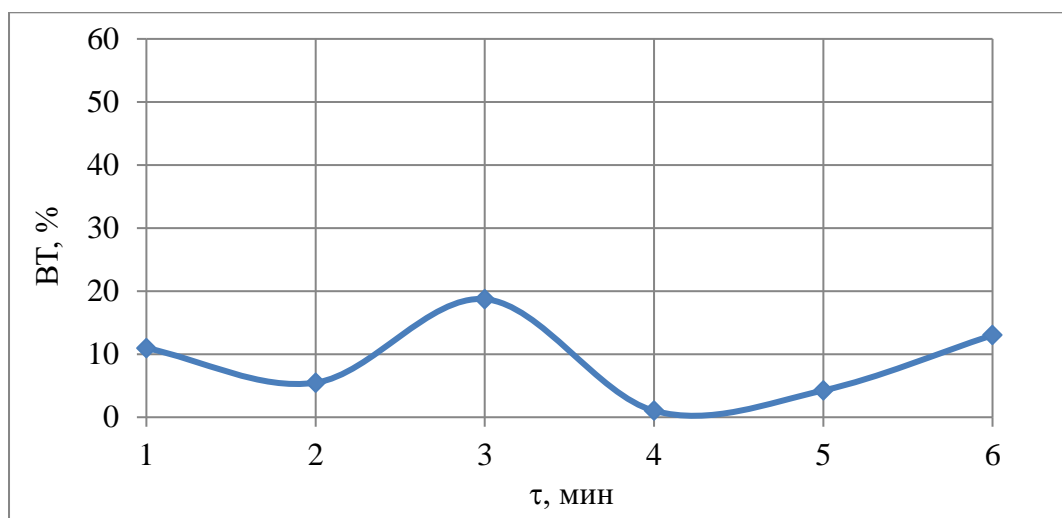


Рис. 2.2. Зависимость выхода по току от времени при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1\div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 0\div 1$

Рассматривая зависимость расчетной толщины от времени, можно заметить, что толщина покрытия увеличивается.

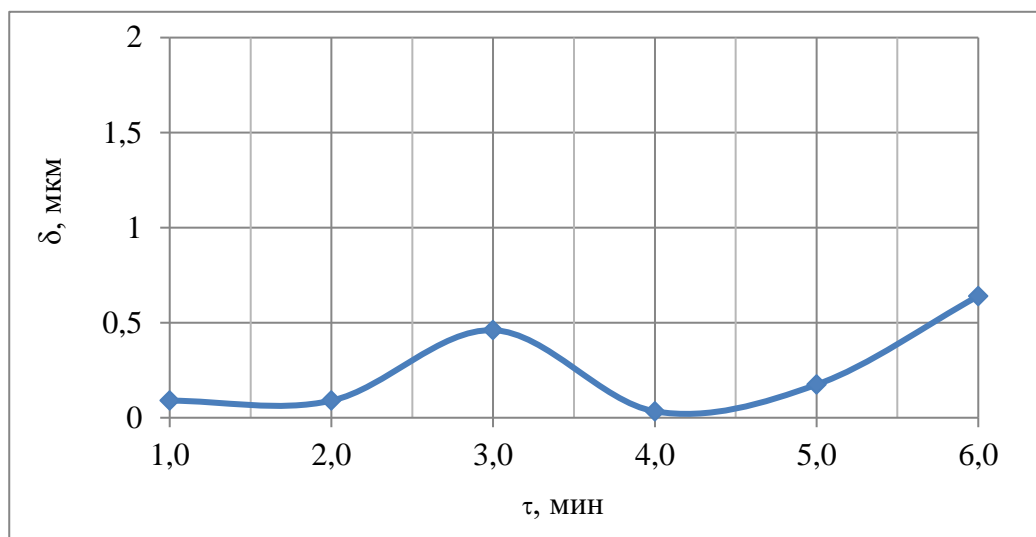


Рис. 2.3. Зависимость расчетной толщины покрытия от времени при $T=20^{\circ}\text{C}$, $t=1\div 6$ мин, $i=4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH}=0\div 1$

После нанесения второго слоя на образцы второй партии были рассчитаны параметры этого покрытия для каждого из образцов и нанесены на графики (рис. 2.4 – 2.5). Из рисунков видно, что скорость осаждения и выход по току уменьшаются от одного образца к другому, а на рис.2.6. показано, что толщина покрытия при этом остается практически постоянной.

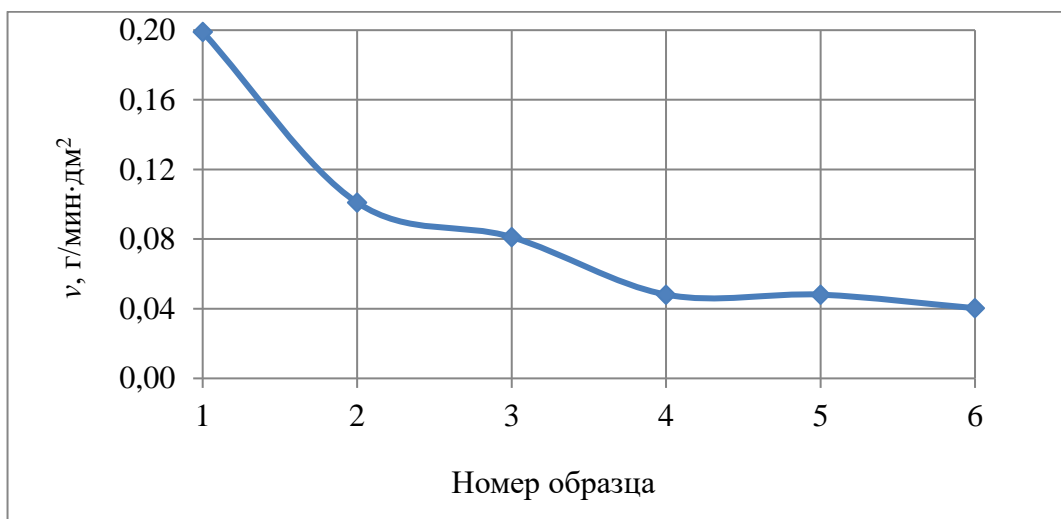


Рис.2.4. Зависимость скорости осаждения никеля на образцы при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=1\div 6$ мин, $i=4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH}=7$

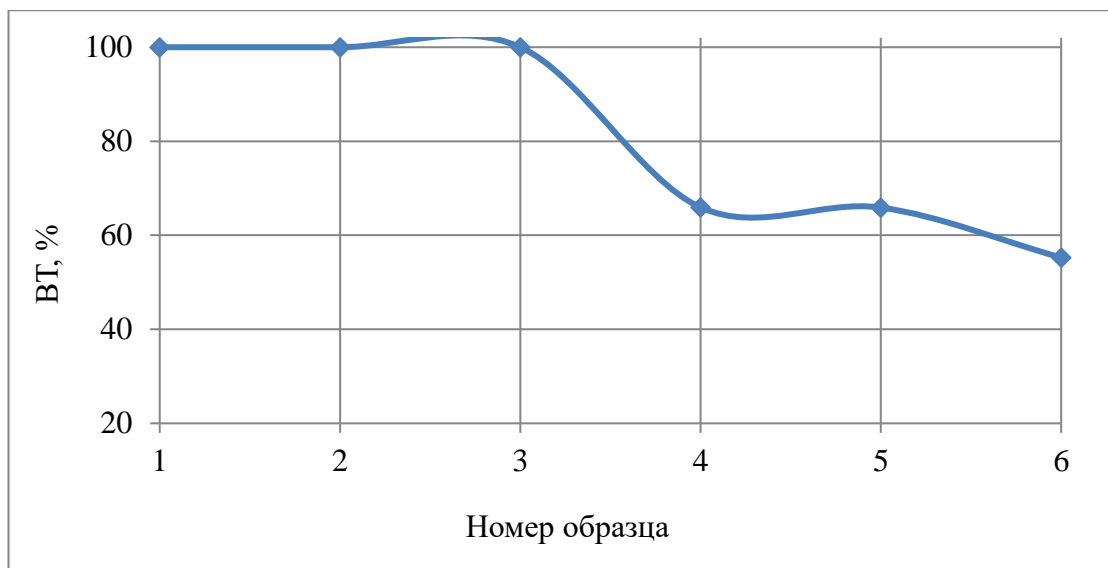


Рис.2.5. Зависимость выхода по току на образцы при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 7$

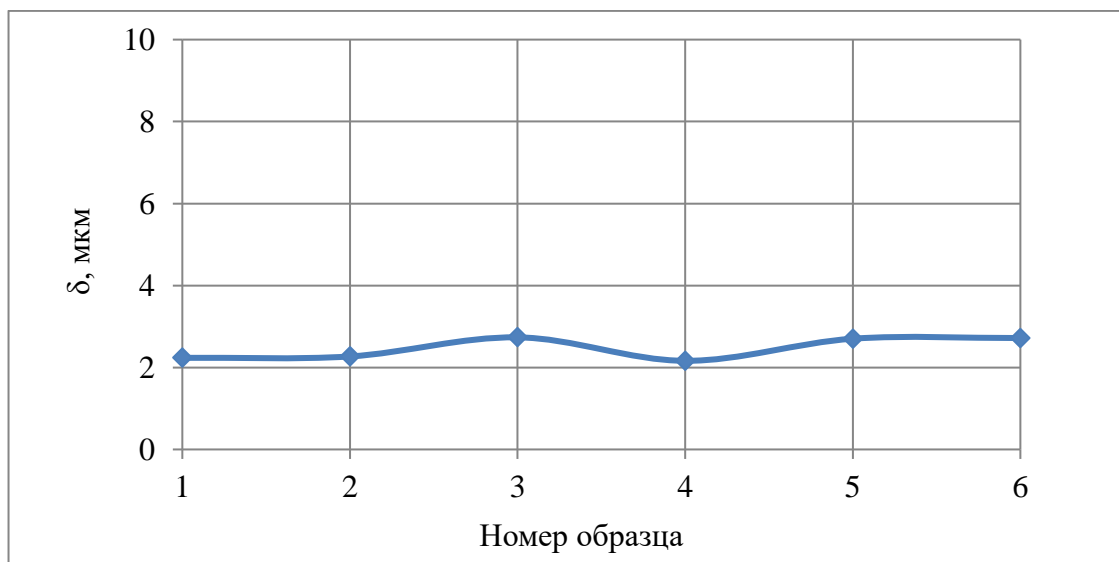


Рис.2.6. Зависимость расчетной толщины покрытия на образцы при $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 7$

Микрофотографии второго слоя покрытий (медного слоя) при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 7$, при увеличении $\times 500$ представлены на рис. 2.7, а также в Приложении 2, рис. 2.7 при увеличении $\times 1000$.

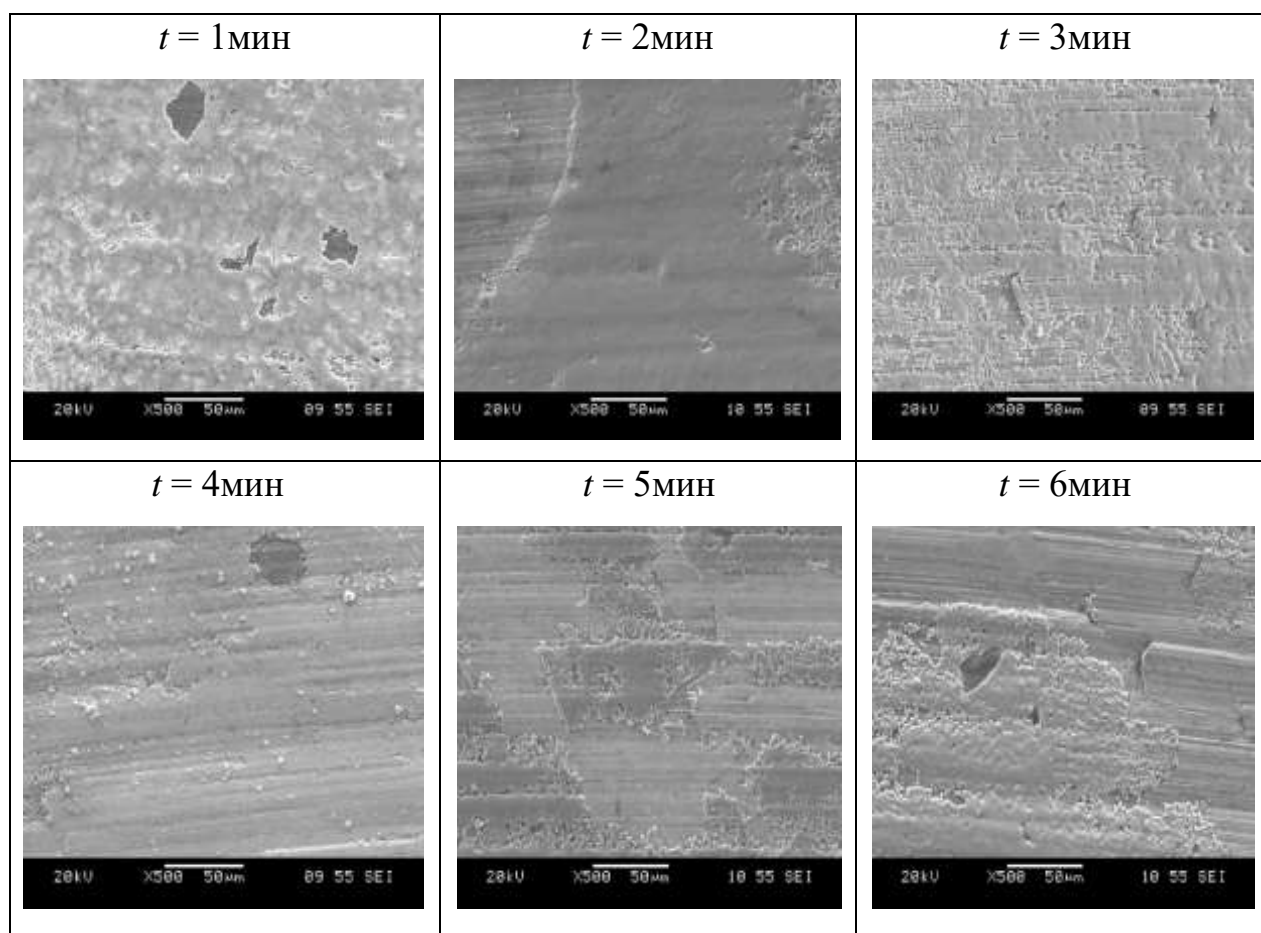


Рисунок 2.7. Микрофотографии покрытий, полученных при осаждении меди при $T = 20$ °С, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4$ А/дм², рН = 7 при увеличении x500

Далее было нанесено третье покрытие с использованием сульфатного электролита (табл.2.3). Параметры, использованные при осаждении третьего слоя: $T = 20$ °С, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4$ А/дм², рН = 4,5 ÷ 5. После проведения опыта по осаждению построены зависимости различных параметров покрытия от времени, которые представлены на рис. 2.8 – 2.11. Микрофотографии покрытий третьего слоя представлены на рис.2.12 при увеличении x100, а также в Приложении 2, рис.2.5, при увеличении x1000.

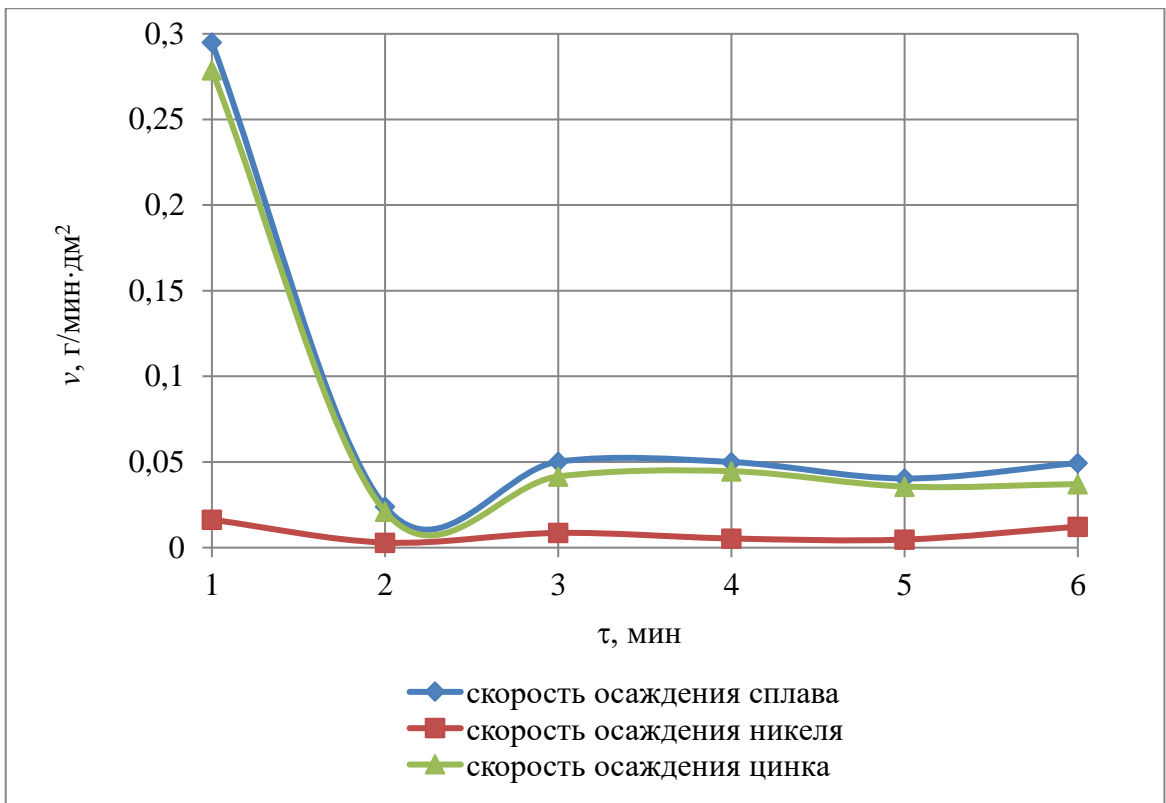


Рис. 2.8. Зависимость скоростей осаждения сплава и компонентов от времени осаждения при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

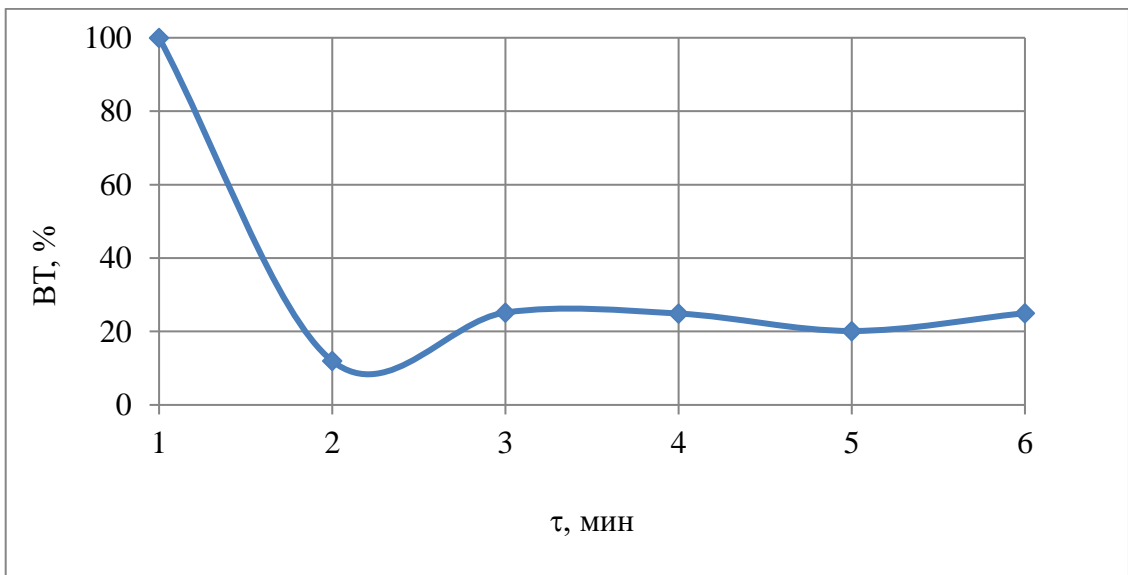


Рис. 2.9. Зависимость выхода по току сплава от времени осаждения при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

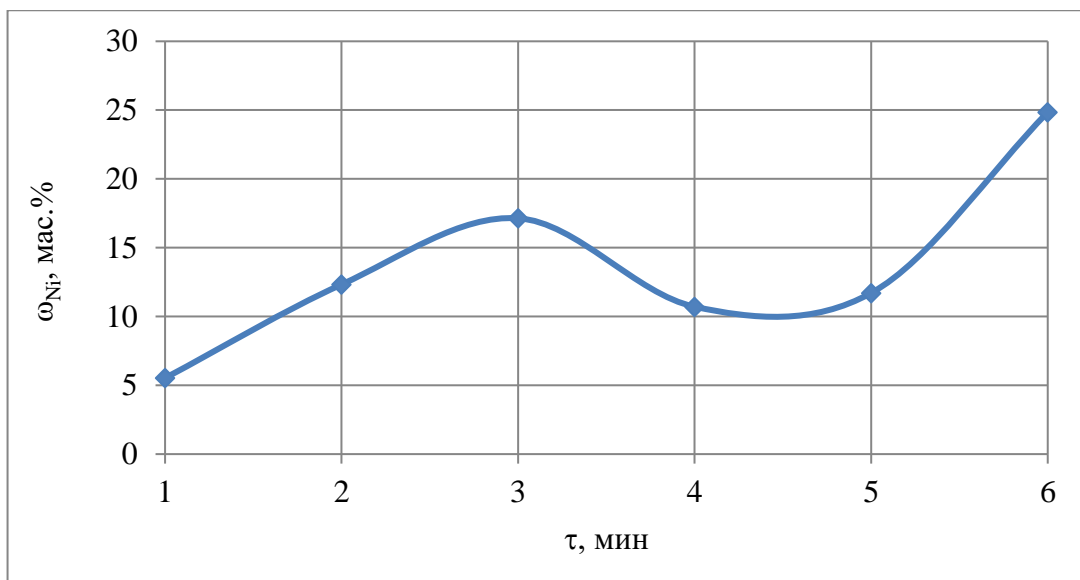


Рис. 2.10. Зависимость доли никеля в сплаве от времени осаждения при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

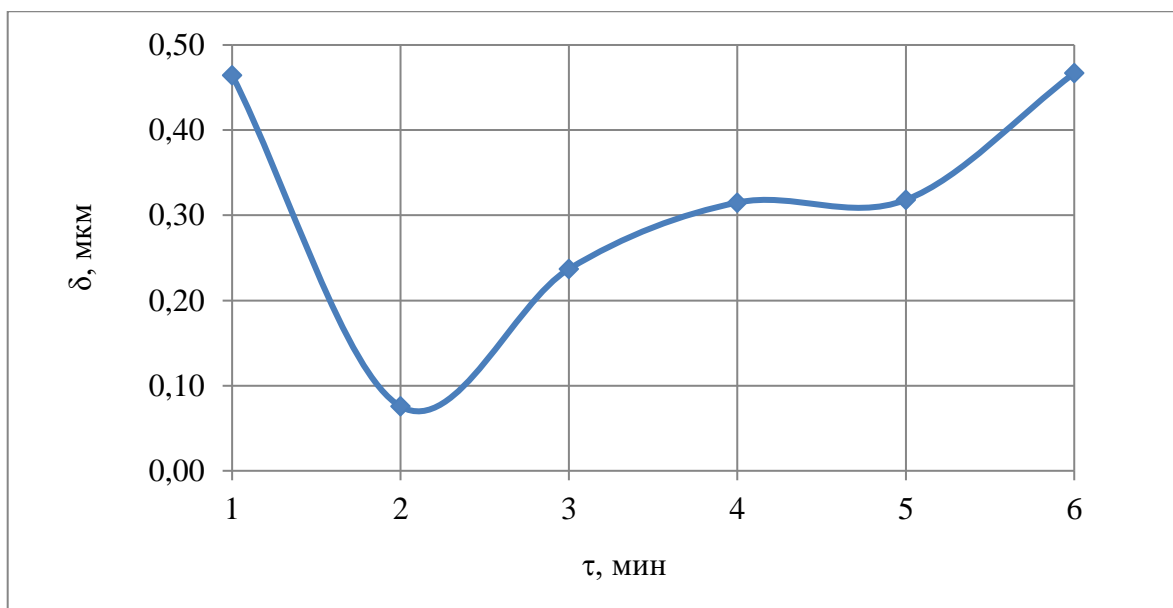
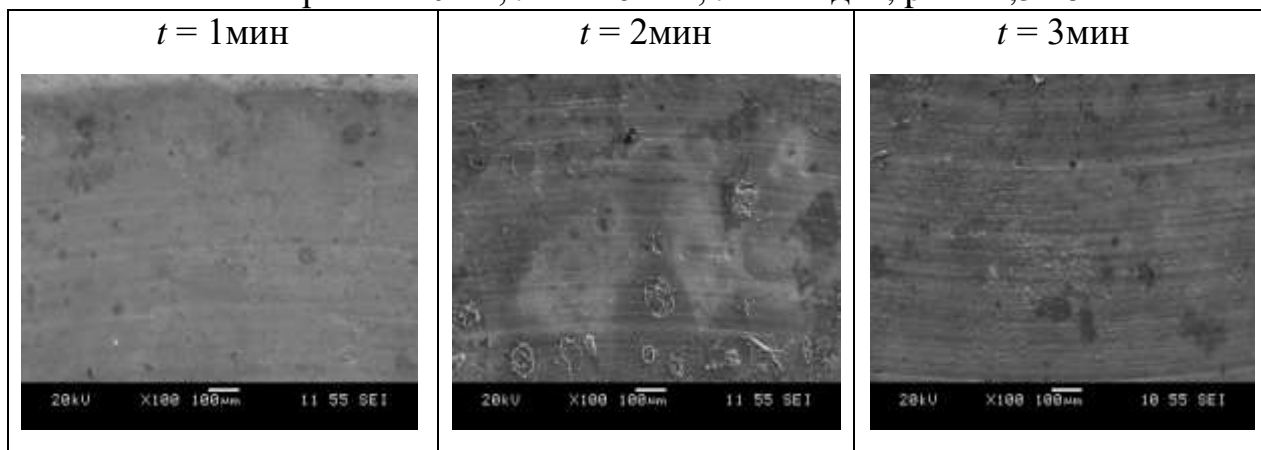


Рис.2.11. Зависимость расчетной толщины от времени осаждения при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$



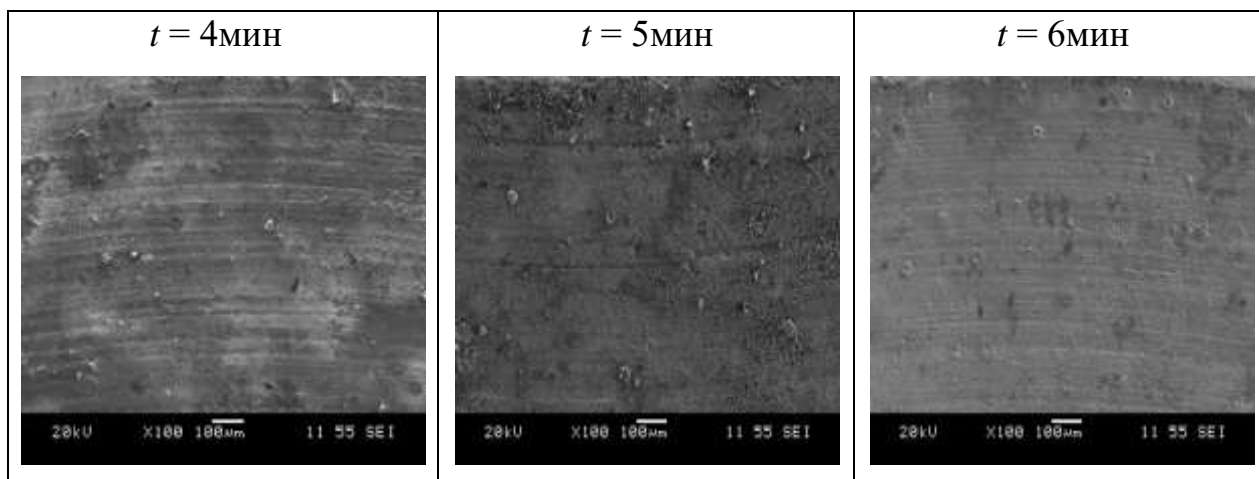


Рисунок 2.12. Микрофотографии покрытий, полученных при осаждении сплава Zn - Ni при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$, увеличение $\times 100$

2.2.3. Подбор плотности тока с помощью ячейки Хулла

Для определения интервала плотности тока, мы использовали экспериментально полученную линейку, по ней определяли интервал плотности тока, при котором получится желаемое качество покрытия (рис.2.13.).

Были проведены осаждения покрытия на латунные пластины с тремя различными плотностями тока – 0,25, 0,375, 0,5 А/дм². Полученные результаты представлены на рис. 2.14.

Покрытия обладают хорошим блеском. Однако видно, что покрытие на третьей пластине, осажденное с плотностью тока 0,5 А/дм², обладает лучшим блеском, чем осажденное с плотностью тока 0,25, 0,375 А/дм². Таким образом, эту плотность можно использовать для получения однослойного покрытия разной толщины в зависимости от времени осаждения. Содержание цинка и никеля в сплаве показано в Приложении 4, табл.4.1. Микрофотографии представлены на рис. 2.15, а также в Приложении 4, рис. 4.1.



Рис.2.13. Латунная пластина с покрытием, осажденным в ячейке Хулла

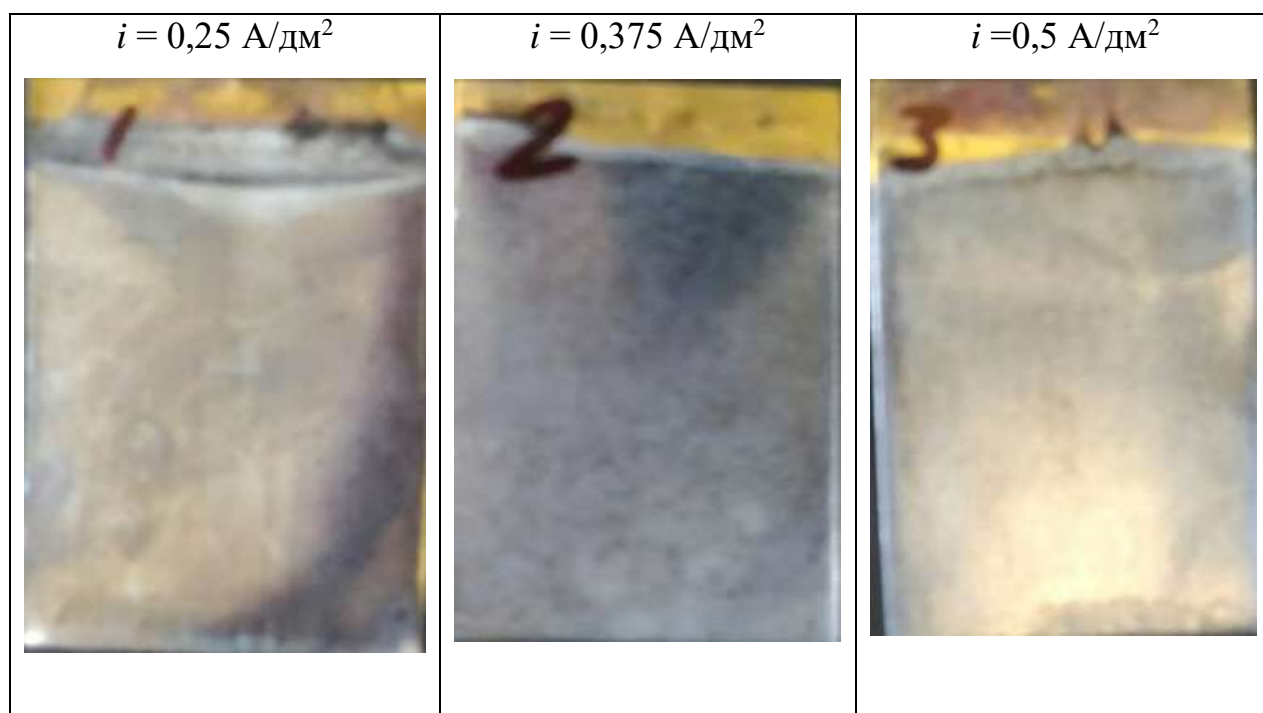


Рис.2.14. Фотографии покрытий на латунных пластинах, осажденных при $i = 0,25, 0,375, 0,5 \text{ A/dm}^2$

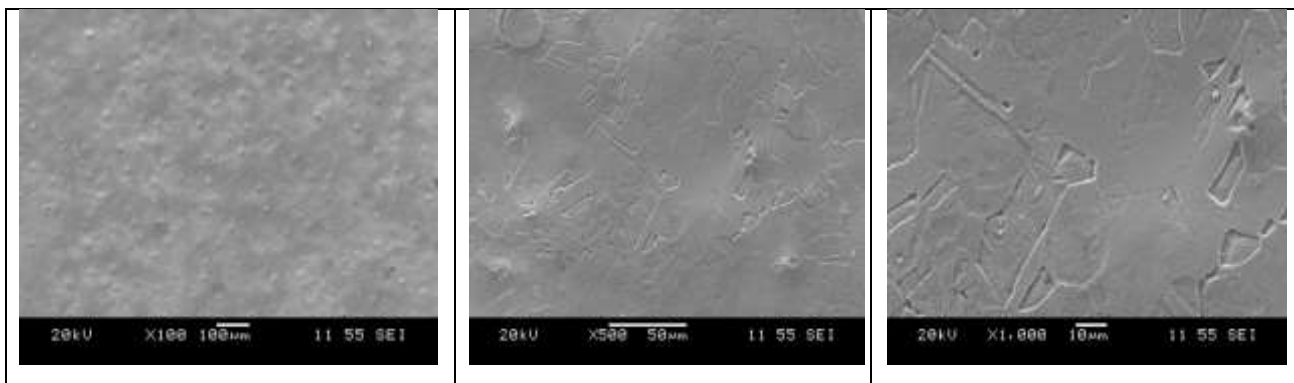


Рис. 2.15. Микрофотографии покрытия на латунных пластинах, осажденного в ячейке Хулла при $i = 0,5 \text{ A/дм}^2$, увеличение $\times 100$, $\times 500$, $\times 1000$.

2.2.4. Коррозионные испытания

Для оценки коррозионной стойкости покрытий образцы с нанесенным трехслойным покрытием помещали в 3 % – ный раствор NaCl и выдерживали в течение 32 суток при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Испытанию подвергали первую серию образцов. Результаты коррозионных испытаний образцов представлены в Приложении 3, табл. 3.1.

Зависимости изменения массы от времени и относительные изменения массы образцов представлены на рис. 2.16 – 2.17. Из графиков видно, что масса немного увеличивается со временем для каждого образца, затем становится постоянной.

Далее было произведено оценка изменения содержания цинка и никеля в покрытии образцов до и после коррозии. Зависимости представлены на рис. 2.18 – 2.19 и в Приложении 3, табл. 3.2. Микрофотографии покрытий представлены на рис. 2.20 с увеличением $\times 100$, а также в Приложении 3, на рис. 3.5 и рис. 3.6 с увеличением $\times 500$ и $\times 1000$.

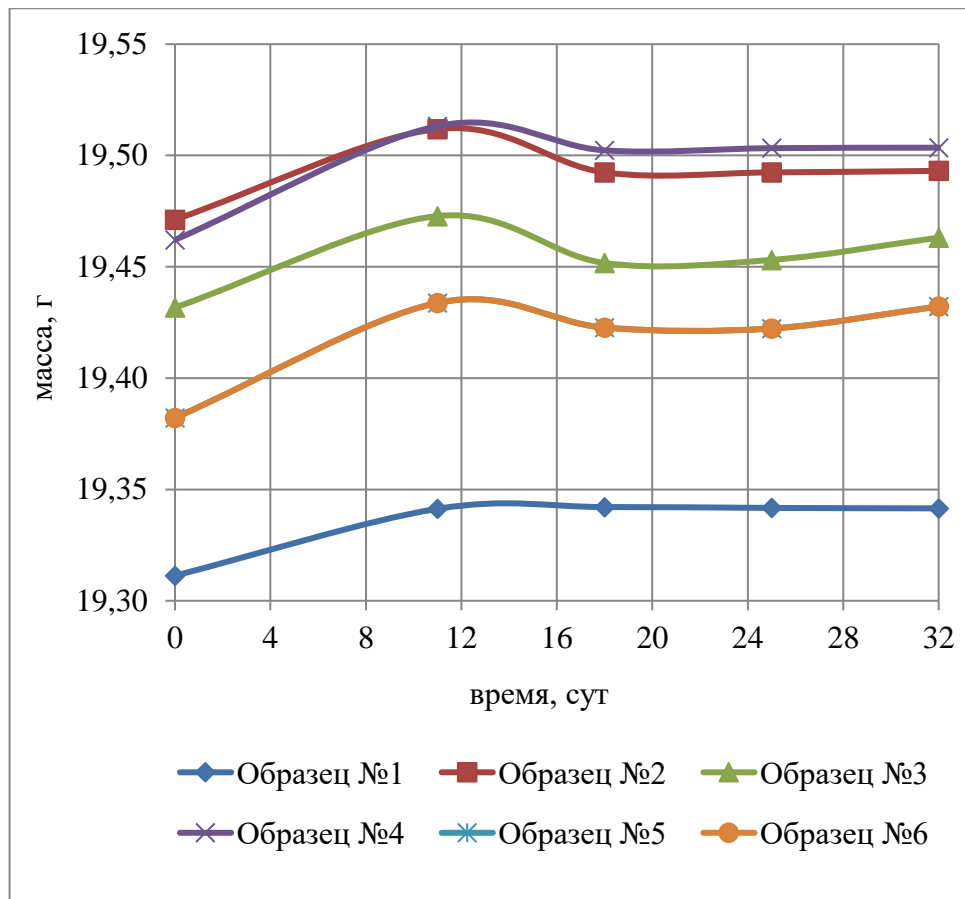


Рис. 2.16. Зависимость массы образцов от времени при коррозионных испытаниях

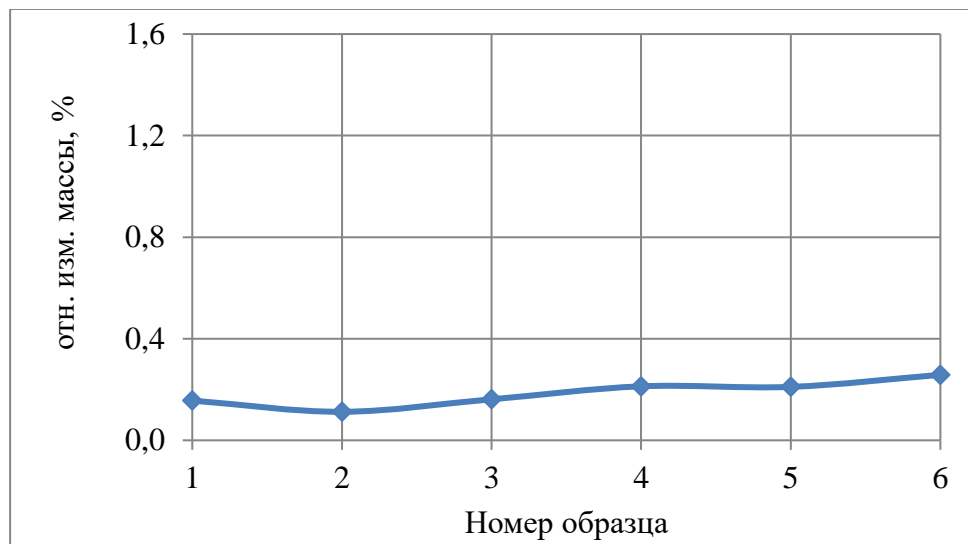


Рис. 2.17. Относительное изменение массы образцов за время коррозионных испытаний

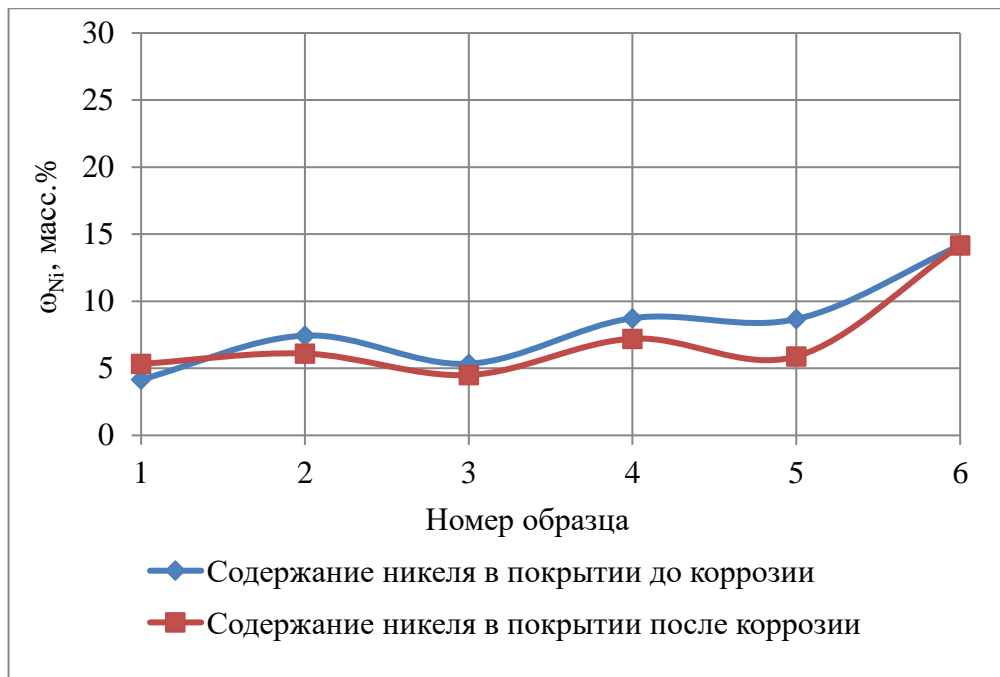


Рис. 2.18. Содержания никеля в покрытии до и после коррозионных испытаний

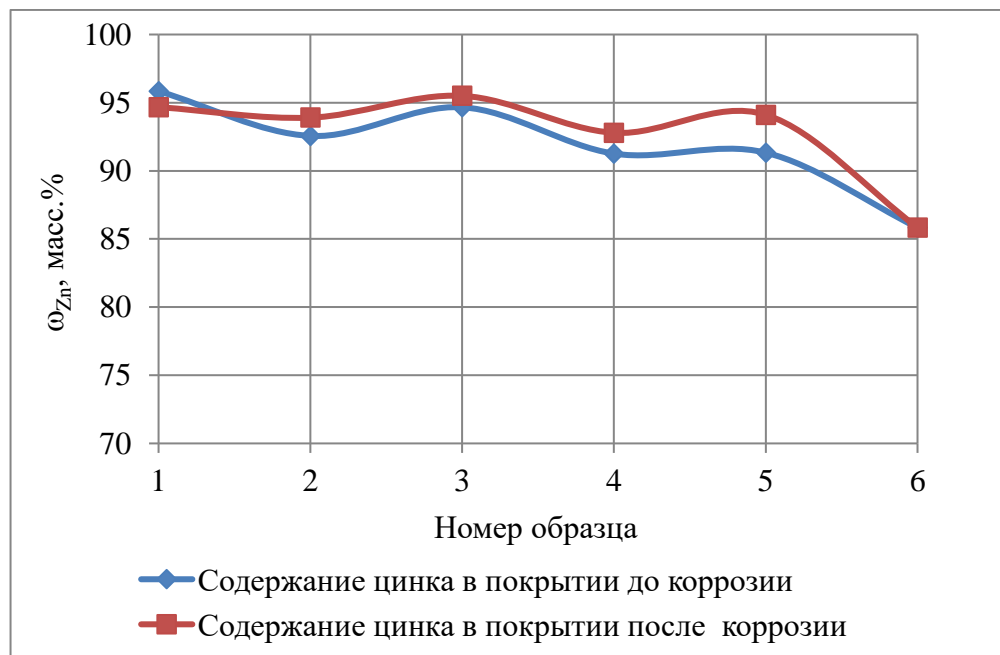


Рис. 2.19. Содержание цинка в покрытии до и после коррозионных испытаний

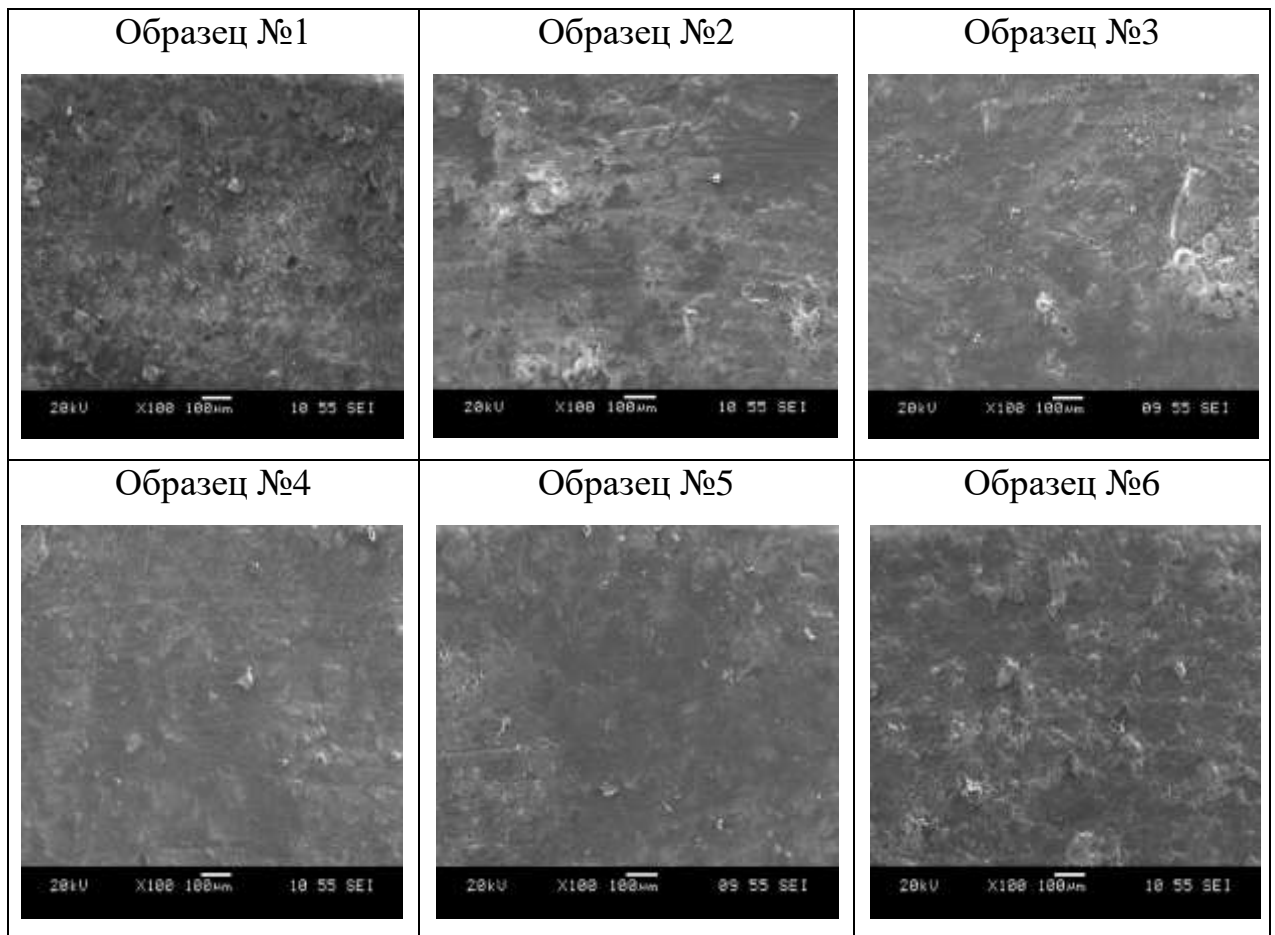


Рис. 2.20. Микрофотографии покрытий после коррозионных испытаний, увеличение x100

ВЫВОДЫ

1. Доказана возможность применения методики трехслойного осаждения для получения прочных, коррозионно – стойких цинк – никелевых покрытий. Полученные покрытия имеют матовую поверхность и темнеют со временем.

2. При осаждении цинк – никелевого покрытия установлено, что скорость осаждения цинка во всех опытах выше, чем скорость осаждения никеля, а содержание цинка в сплаве не соответствует содержанию его в растворе электролита.

3. Выход по току при нанесении финального слоя составил 30 – 50 %.

4. Использование ячейки Хулла позволило подобрать состав электролита и плотность тока, применение которых позволяет получать блестящие покрытия.

5. Проведено осаждение однослойного покрытия с использованием полученных результатов, показана возможность получения блестящего двухкомпонентного покрытия при низких плотностях тока.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антипов К.Ф. Справочник технолога машиностроителя: справочник в 2-х томах / под ред. В.М. Кована, – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1963. – Т. 1. – 887с.
2. Федотьев Н.Н. Прикладная электрохимия: учебник. – Л.: Химия, 1962. – 624 с.
3. Кудрявцев Н.Т. Электролитическое покрытие металлами. М.: Химия, 1979. – 352 с.
4. Бахвалов Г.Т. Защита металлов от коррозии – М.: Металлургия, 1964. – 290 с.
5. Кудрявцев Н.Т. Электроосаждение сплава цинк – никель. – М.: Машиностроение, 1970. – 216 с.
6. Аверкин В.А. Электролитическое осаждение сплавов: сборник. – М.: машгиз, 1961. – 218 с.
7. А.с. 524866 СССР, МКИ С 25 D 3/56. Электролит для осаждения цинк – никелевых сплавов / В.Н. Бурков, З.В. Николаева, Т.А. Сторожок, Б.А. Никитин. – №2123282/01; заявл. 10.04.75; опубл. 15.03.76, Бюл. №30.
8. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice // New York and London: Academic Press inc. – 1963. V. I & II. – P. 267 – 407.
9. Григорян Н.С. Взаимное влияние компонентов в процессе электроосаждения сплава цинк – никель / Н.С. Григорян, В.Н. Кудрявцев, П.А. Ждан // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 1989. – Т. 25, №2. – С. 288 – 290.
10. Гаевская Т.В. Электрохимически осажденные сплавы цинк – никель / Т.В. Гаевская, Т.В. Бык, Л.С. Цыбульская // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, №10. – С. 1625 – 1630.
11. Zech N. Anomalous codeposition of Iron group metals. Experimental Results // N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt // J. Electrochem. Soc. – 1999. – V.146, №8. – P. 2886 – 2891.

12. Zech N. Anomalous codeposition of Iron group metals. Mathematical model // N. Zech, E.J. Podlaha, D. Landolt // J. Electrochem. Soc. – 1999. – V.146, №8. – P. 2892 – 2900.
13. Харламов В.И. К вопросу об аномальном осаждении сплава цинк – никель из сульфатно – хлоридных электролитов / В.И. Харламов, А.В. Вакка, Т.Л. Азарченко, Т.А. Ваграмян // Электрохимия –1991. – Т.27, №8. – С. 1062 – 1065.
14. Шестаков М.А., Жихарева И.Г. Прогнозирование условий образования интерметаллидов / М.А. Шестаков, И.Г. Жихарева, В.П. Щипанов // Химия и химические технологии – 2006. – Т. 49, №12. – С. 62 – 66.
15. Бык Т.В., Цыбульская Л.С. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк – никелевых сплавов / Т.В. Бык, Л.С. Цыбульская, Т.В. Гаевская //НАН Беларуси – 2002. – №1. – С. 54.
16. Бык Т.В., Цыбульская Л.С. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк – никелевых сплавов / Т.В. Бык, Л.С. Цыбульская, Т.В. Гаевская //НАН Беларуси – 2002. – №2. – С. 6.
17. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов: справочник в 2 ч / под ред. И.И. Новикова, – 2 – е изд., испр. и доп. – М.: Металлургия, 1970. – Ч. 2. – 472с.
18. Кудрявцев Н.Т. Электролитическое покрытие сплавом цинк – никель для защиты стальных изделий от коррозии / Н.Т. Кудрявцев, К.М. Тюнина, С.М. Фигнер // Журнал прикладной химии. – 1962. – №5. – С. 1035 – 1043.
19. Попович В.А. Скоростные электролиты для коррозионно – стойких цинк – никелевых покрытий / В.А. Попович, В.Н. Агапов // Защита металлов. – 1981. – №2. – С.223 – 226.

20. Лошкарев Ю.М. Повышение коррозионной стойкости из щелочных электролитов путем электрохимического легирования / Ю.М. Лошкарев, В.И. Коробов, В.В. Трофименко // Защита металлов. – 1994. – Т.30, №1. – С. 79 – 84.
21. Байрамов В.М. Основы электрохимии / под ред. В.В. Лунина. – М.: Академия, 2005. – 240 с.
22. Попова С.С. Измерение рН приэлектродного слоя: уч. пособие / С.С. Попова, Ю.А. Ковальчук. – Саратов: Саратов. гос. техн. ун – т, 2007. – 33 с.
23. Мурашова И.Б. Электрокристаллизация из водных растворов: уч. пособие / И.Б. Мурашова, В.М. Рудой, Т.Н. Останина. – Екатеринбург: УГТУ – УПИ, 2007. – 116 с.
24. Изгарышев Н.А., Горбачев С.В. Курс теоретической электрохимии / Н.А. Изгарышев, С.В. Горбачев. – М. – Л.: ГНТИХЛ, 1951. – 504 с.
25. Гусев, М.С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоцентрированных кислых электролитов. : дис. канд. хим. наук / М.С. Гусев. – Саратов.: Саратов. гос. техн. ун – т, 2008. – 56 с.
26. Власов, Д.Ю. Обеспечение эксплуатационных свойств покрытий цинком, никелем и сплавом цинк – никель с использованием потенциостатического импульсного электролиза.: дис. канд. техн. наук / Д.Ю. Власов. – Пенза.: Изд – во Пензинского гос. ун – та, 2014. – 201 с.
27. Кудрявцев Н.Т. Прикладная электрохимия / под ред. Н.Т. Кудрявцева, – 2 – е изд., пер. и доп. – М.: Химия, 1975. – 552 с.
28. Мухина З.С., Никитина Е.И. Методы анализа металлов и сплавов / под ред. З.С. Мухиной. – М.: Гос. изд. оборонной промышленности, 1959. – 528 с.

29. ГОСТ 9.302 – 88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – С. 14 – 20.
30. Гусев, М.С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоцентрированных кислых электролитов. : дис. канд. хим. наук / М.С. Гусев. – Саратов.: Саратов. гос. техн. ун-т, 2008. – 56 с.
31. Власов, Д.Ю. Обеспечение эксплуатационных свойств покрытий цинком, никелем и сплавом цинк – никель с использованием потенциостатического импульсного электролиза.: дис. канд. техн. наук / Д.Ю. Власов. – Пенза.: Изд-во Пензинского гос. ун-та, 2014. – 201 с.
32. Шлугер, М.А. Тока Л.Д. Гальванические покрытия в машиностроении.: проф. техн. наук. / М.А. Шлугер, канд. техн. наук / Л.Д. Тока. – Москва.: Изд-во Москва Машиностроение, 1985. – 128 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Результаты опытов по осаждению для первой партии образцов

Исследование параметров первого слоя покрытия

Таблица 1.1.

Результаты, полученные при осаждении первого слоя покрытия,

$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$

	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Площадь S , дм ²	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Плотность тока i , А/дм ²	2	2,5	3	3,5	4	4,5
Сила тока I , А	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Масса до осаждения m_1 , г	19,3029	19,4589	19,4153	19,4511	19,4218	19,3724
Масса после осаждения m_2 , г	19,3439	19,5021	19,4544	19,4942	19,4641	19,4142
Δm , г	0,041	0,0432	0,0391	0,0431	0,0423	0,0418
Выход по току ВТ, %	51,0314	42,9941	32,8201	31,0167	26,9959	23,7087
Расчетная толщина покрытия $\delta_{\text{расч}}$, мкм	0,84401	0,89011	0,78806	0,86830	0,83067	0,82113
Содержание никеля в сплаве W_{Ni} , мас. %	10,6075	10,1591	20,9134	21,1240	33,2939	33,1382
Содержание цинка в сплаве W_{Zn} , мас. %	89,3925	89,8409	79,0866	78,8760	66,7061	66,8618
Скорость осаждения сплава, г/мин·дм ²	0,06833	0,072	0,06517	0,07183	0,0705	0,06967
Скорость осаждения Ni, г/мин·дм ²	0,00725	0,00731	0,01363	0,01517	0,02347	0,02309
Скорость осаждения Zn, г/мин·дм ²	0,06108	0,06469	0,05154	0,05666	0,04703	0,04658

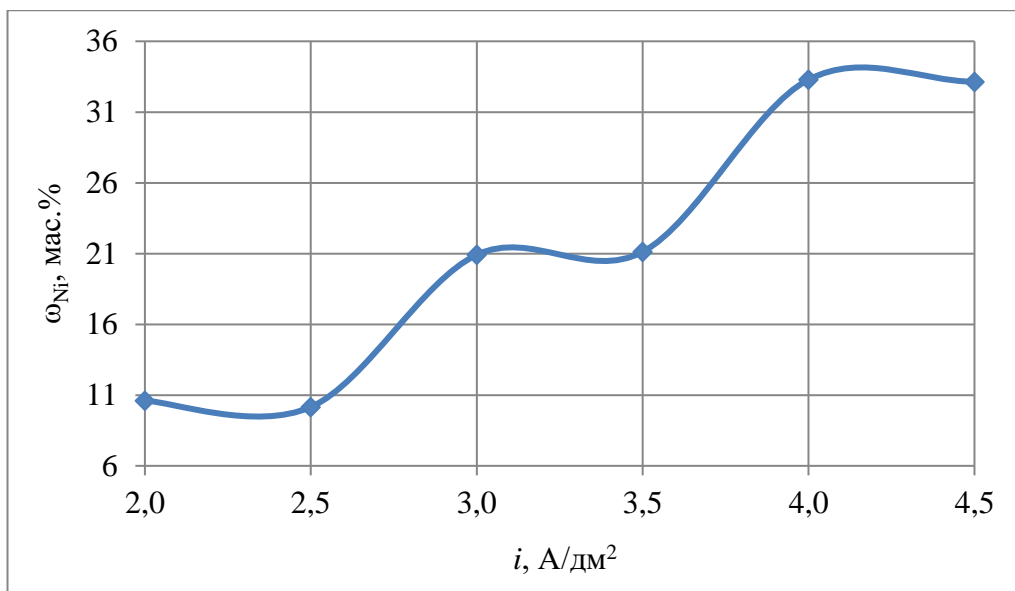


Рис. 1.1. Зависимость доли никеля в сплаве от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$

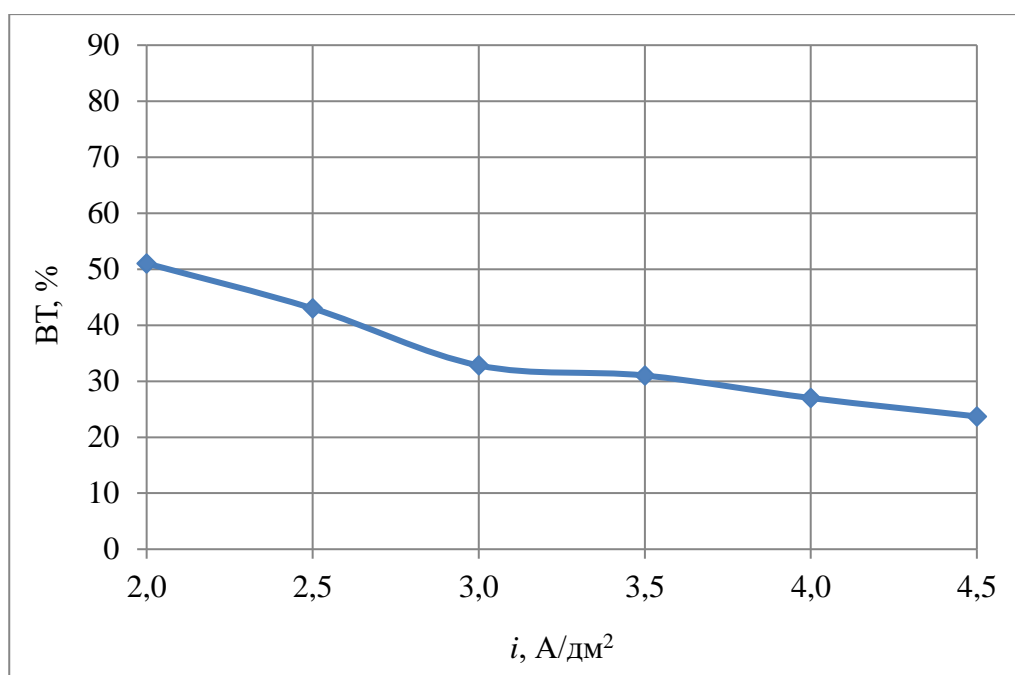


Рис. 1.2. Зависимость выхода по току от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$

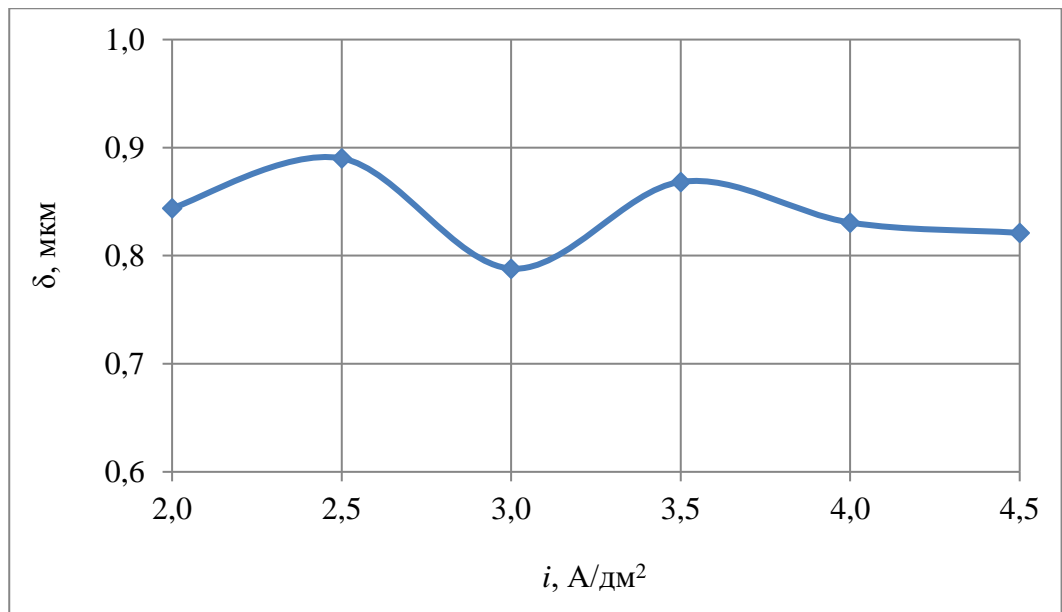


Рис. 1.3. Зависимость расчетной толщины покрытия от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$

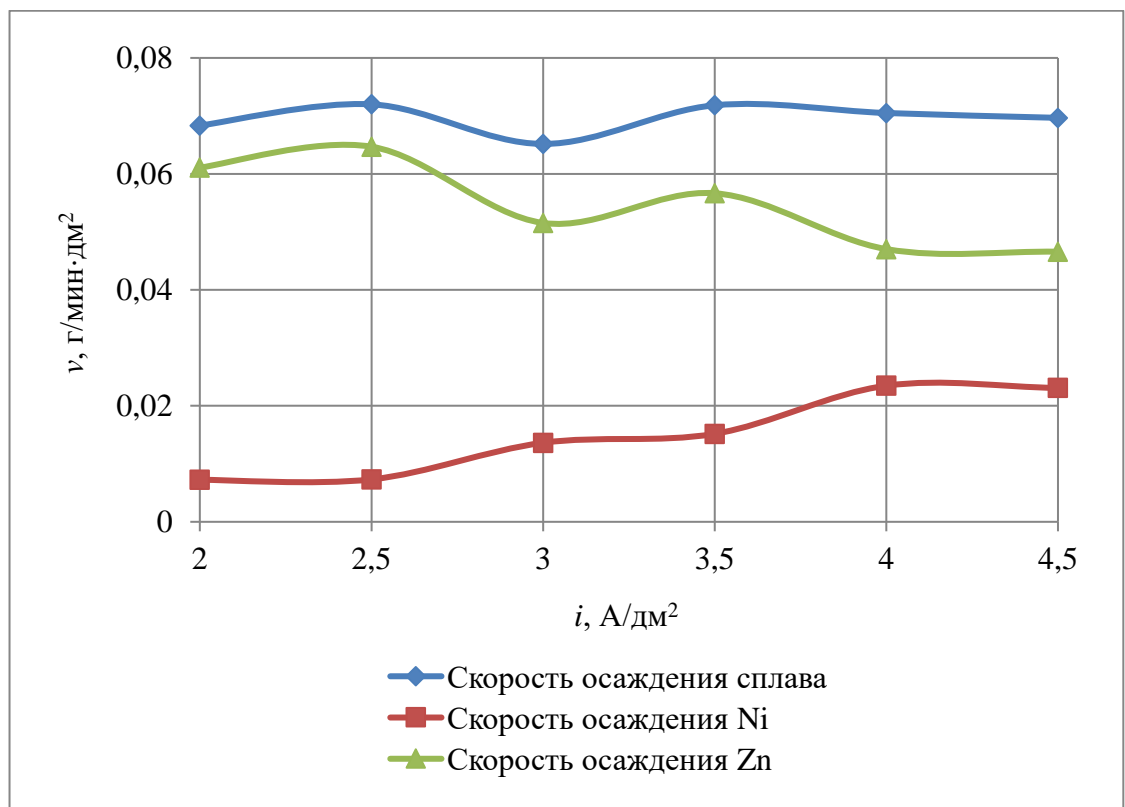


Рис. 1.4. Зависимость скоростей осаждения сплава и компонентов от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$

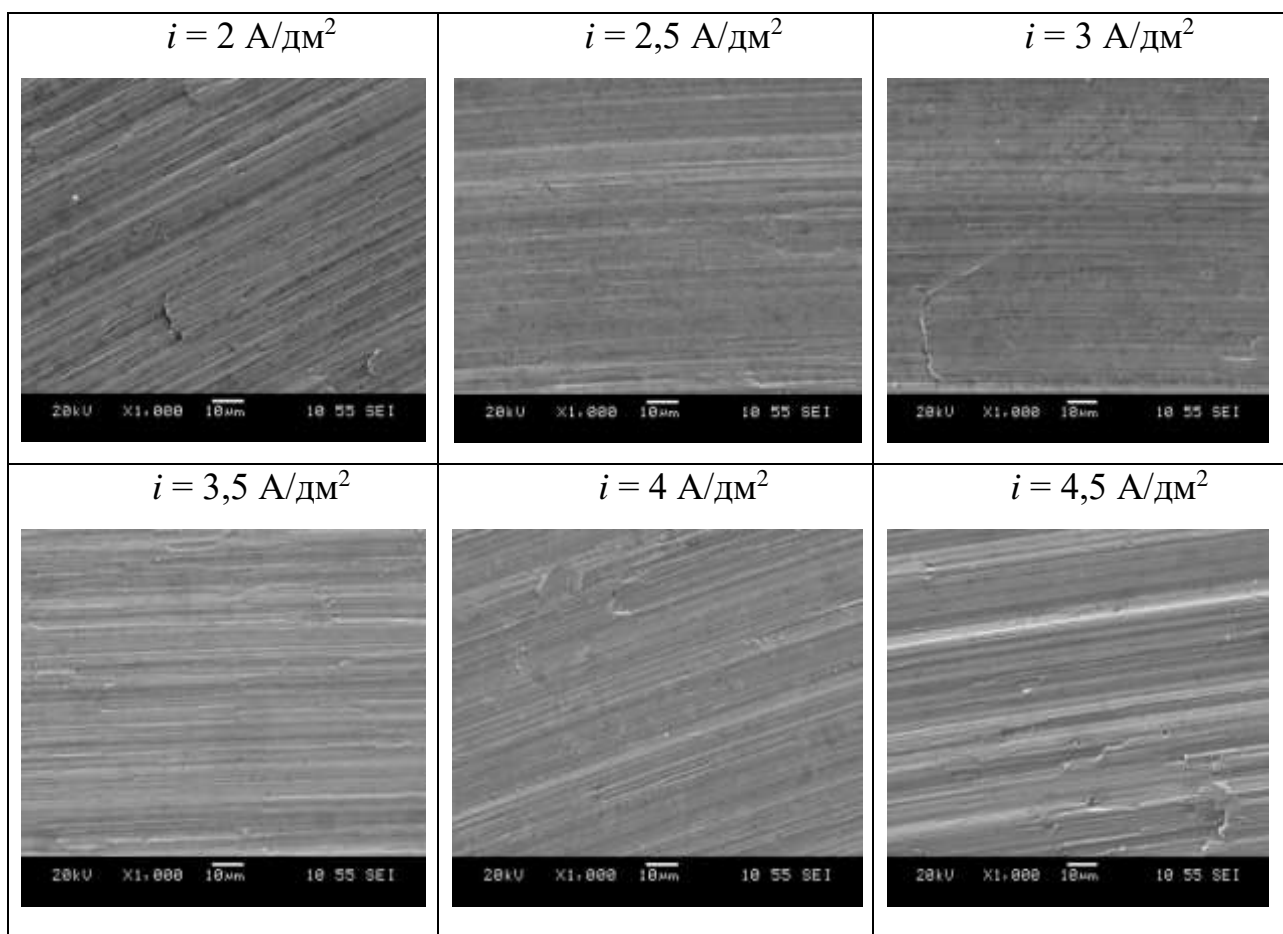


Рис. 1.5. Фотографии полученных покрытий после осаждения сплава Zn - Ni при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$, увеличение $\times 1000$

Исследование параметров второго слоя покрытия

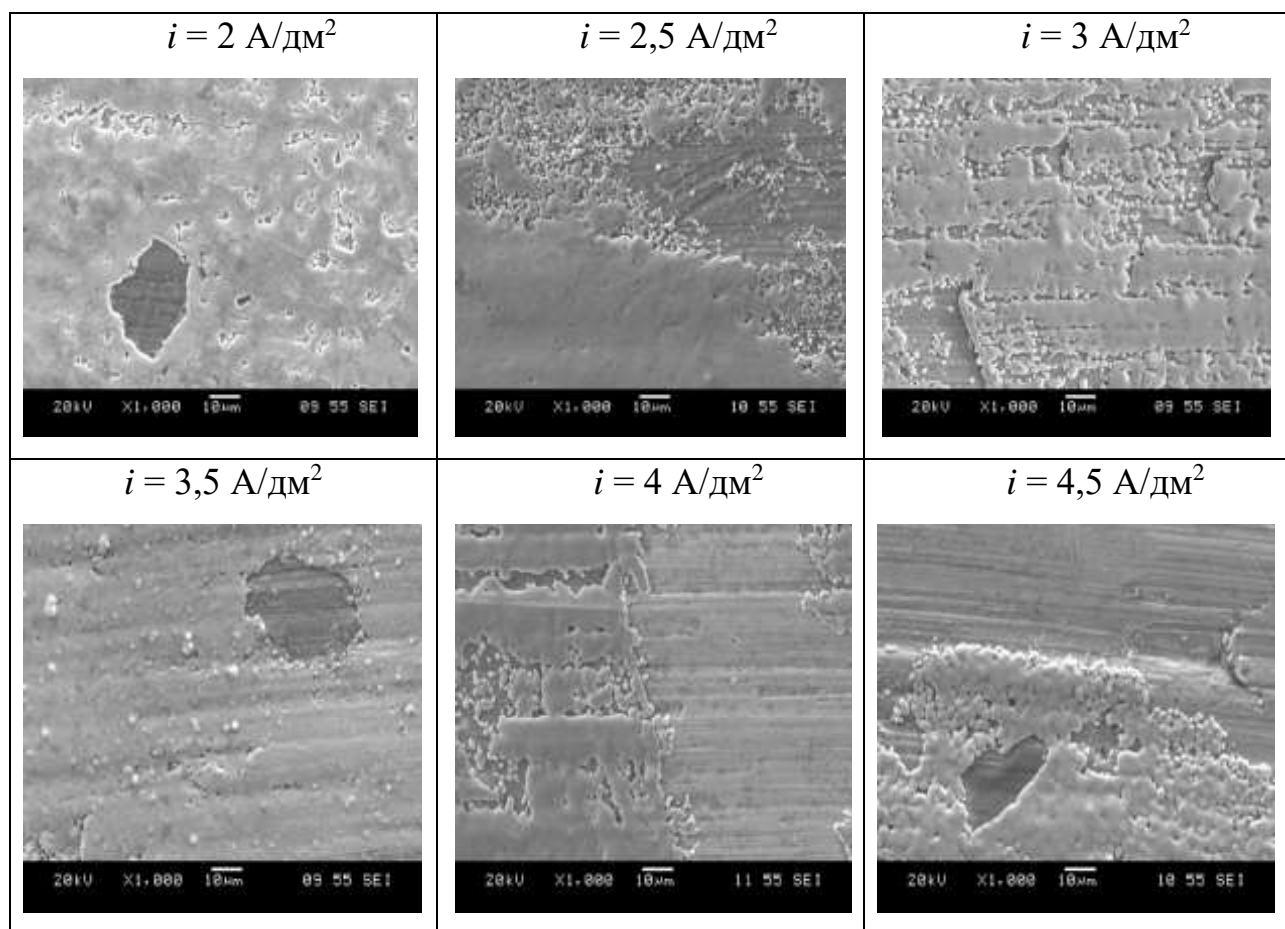


Рис. 1.6. Микрофотографии покрытий, полученных при осаждении второго слоя при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 7$, при увеличении $\times 1000$

Исследование параметров третьего слоя покрытия

Таблица 1.3.

Результаты, полученные при осаждении третьего слоя покрытия,

$$T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}, t = 3 \text{ мин}, i = 2 \div 4,5 \text{ А/дм}^2, \text{pH} = 4,5 \div 5$$

	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Площадь S , дм ²	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Плотность тока i , А/дм ²	2	2,4	3	3,5	4	4,5
Сила тока I , А	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Масса до осаждения m_1 , г	19,311	19,4712	19,4228	19,4631	19,4326	19,3832
Масса после осаждения m_2 , г	19,352	19,5025	19,4728	19,5125	19,4823	19,4331
Δm , г	0,041	0,0313	0,05	0,0494	0,0497	0,0499
Выход по току ВТ, %	50,662	31,0556	41,2434	35,0615	30,8627	27,7145
Расчетная толщина покрытия $\delta_{\text{расч}}$, мкм	0,8551	0,64848	1,04029	1,02079	1,02714	1,0198
Содержание никеля в сплаве W_{Ni} , мас. %	4,16	7,44	5,34	8,74	8,67	14,17
Содержание цинка в сплаве W_{Zn} , мас. %	95,84	92,56	94,66	91,26	91,33	85,83
Скорость осаждения сплава, г/мин·дм ²	0,0683	0,05217	0,08333	0,08233	0,08283	0,08317
Скорость осаждения Ni, г/мин·дм ²	0,0028	0,00388	0,00445	0,00720	0,00718	0,01179
Скорость осаждения Zn, г/мин·дм ²	0,0655	0,04829	0,07888	0,07514	0,07565	0,07138

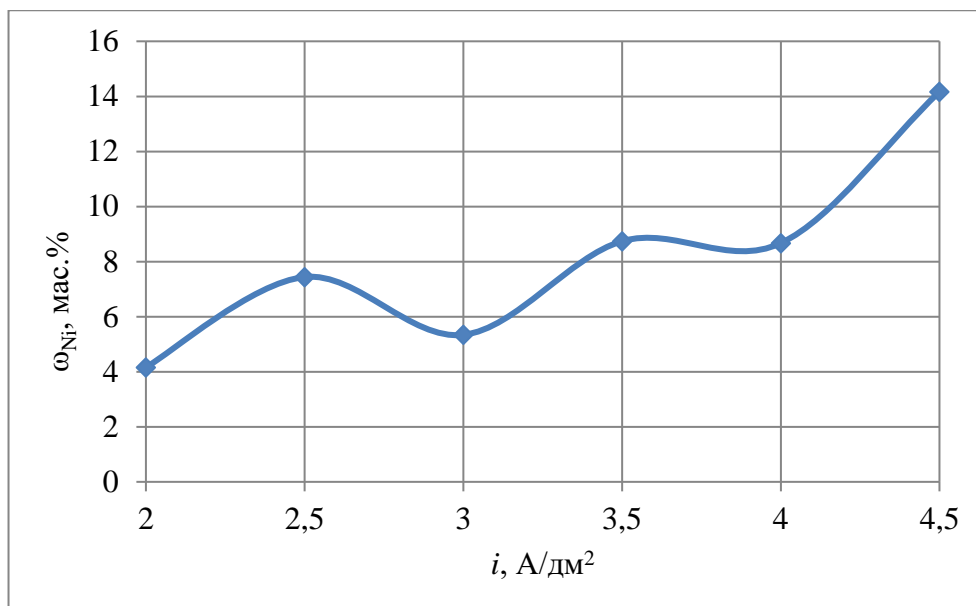


Рис. 1.7. Зависимость доли никеля в сплаве от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

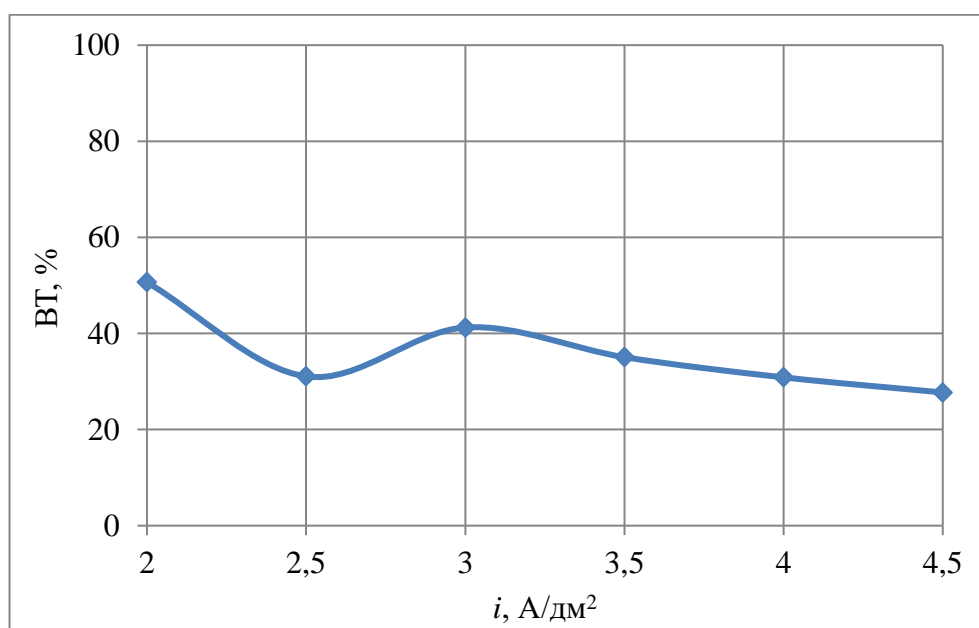


Рис. 1.8. Зависимость выхода по току от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

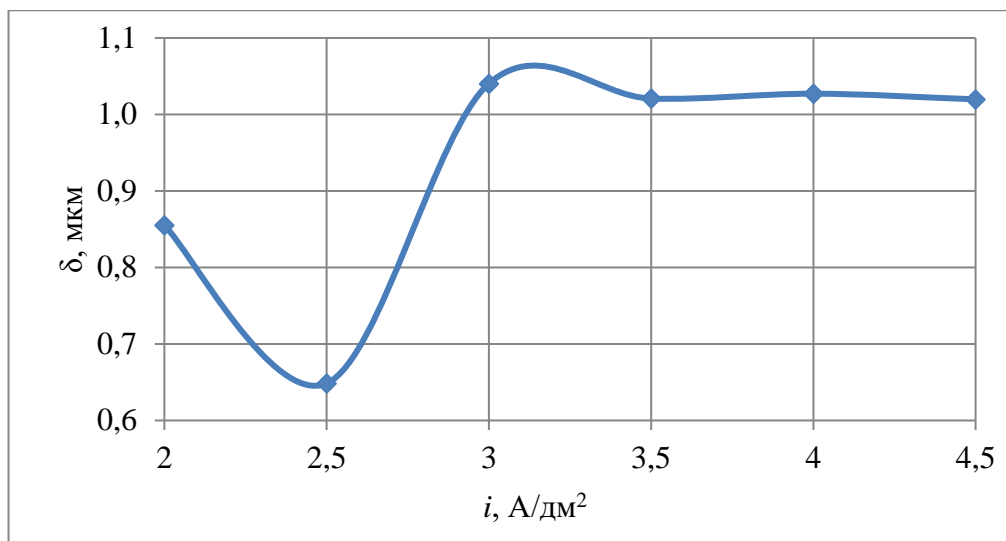


Рис. 1.9. Зависимость расчетной толщины покрытия от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

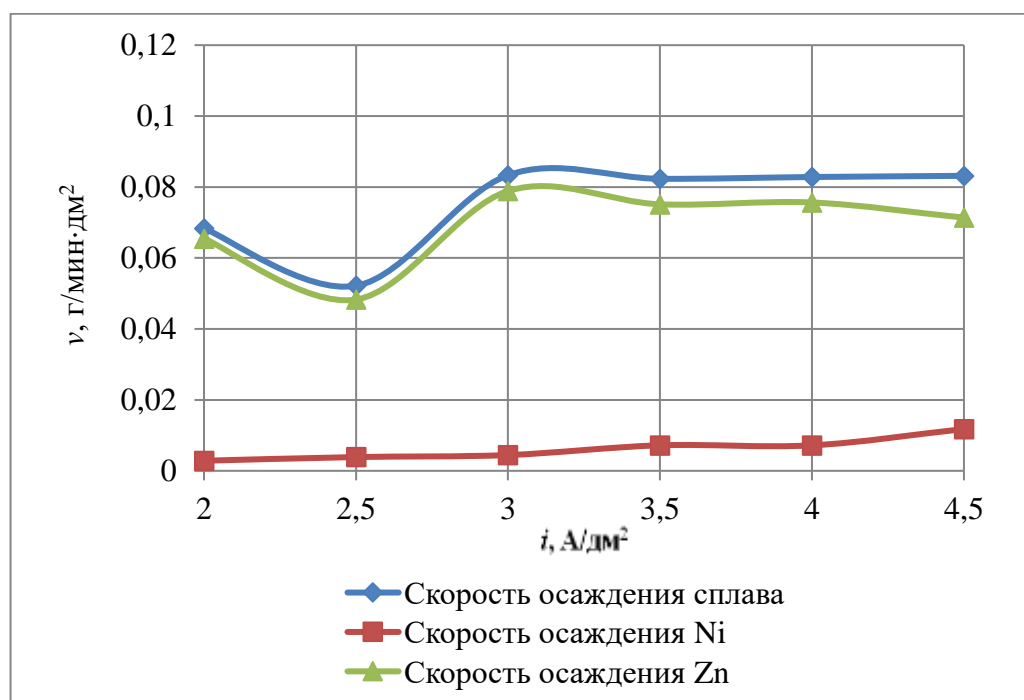


Рис. 1.10. Зависимость скоростей осаждения сплава и компонентов от плотности тока при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

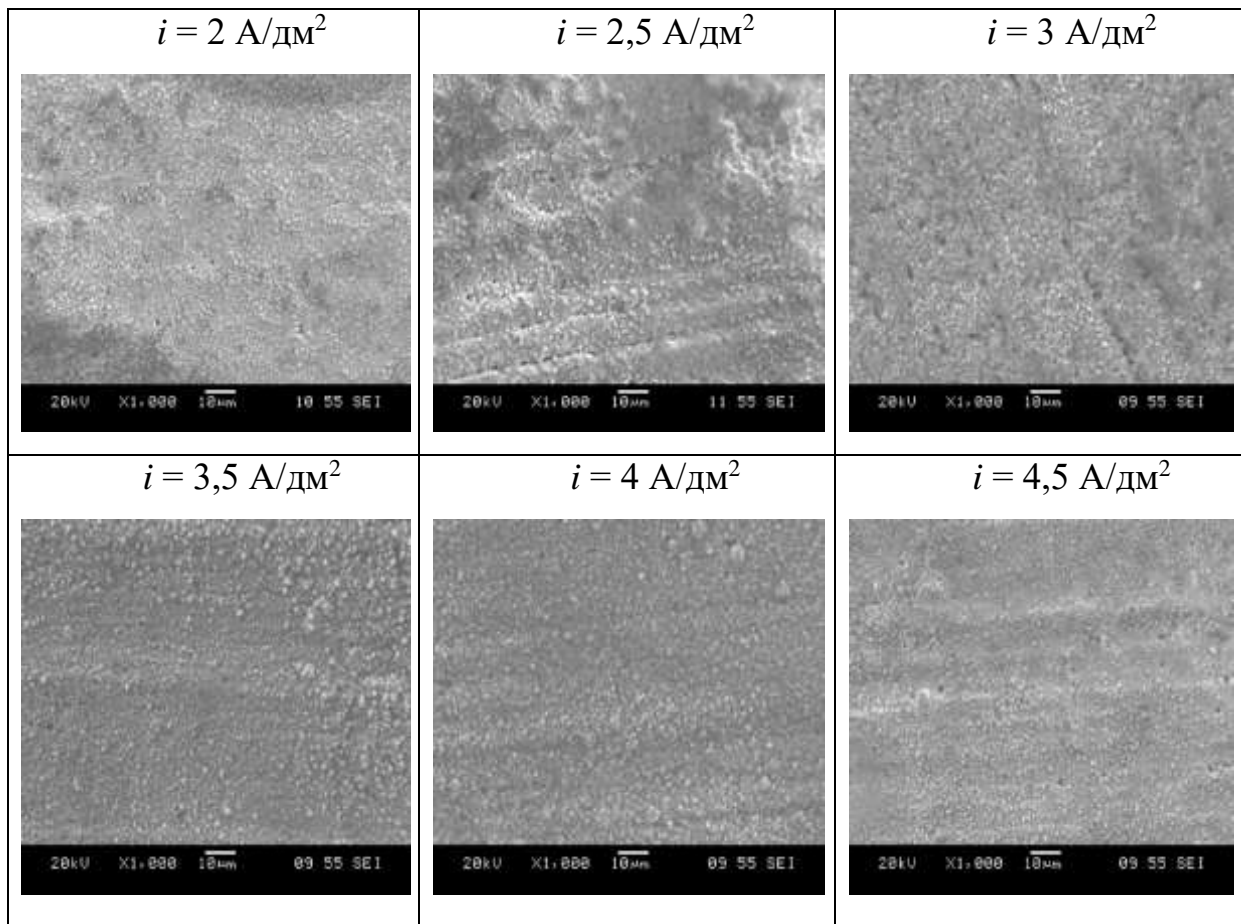


Рис. 1.11. Микрофотографии покрытий, полученных при осаждения сплава Zn – Ni при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ мин}$, $i = 2 \div 4,5 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$ при увеличении $\times 1000$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Результаты опытов по осаждению второй партии образцов.

Исследование параметров первого слоя покрытия

Таблица 2.1

Результаты, полученные при осаждении первого слоя покрытия,

$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4$ А/дм², рН = 0 ÷ 1

	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Площадь S , дм ²	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Плотность тока i , А/дм ²	4	4	4	4	4	4
Сила тока I , А	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Масса до осаждения m_1 , г	19,3805	19,4205	19,4132	19,4032	19,3711	19,4024
Масса после осаждения m_2 , г	19,3821	19,4221	19,4214	19,4038	19,3742	19,4138
Δm , г	0,0016	0,0016	0,0082	0,0006	0,0031	0,0114
Выход по току ВТ, %	10,9601	5,4800	18,7235	1,0275	4,2470	13,0151
Расчетная толщина покрытия $\delta_{\text{расч}}$, мкм	0,0899	0,0899	0,4606	0,0337	0,1741	0,6403
Скорость осаждения Ni , г/мин·дм ²	0,0080	0,0040	0,0137	0,0008	0,0031	0,0095
Время, мин.	1	2	3	4	5	6

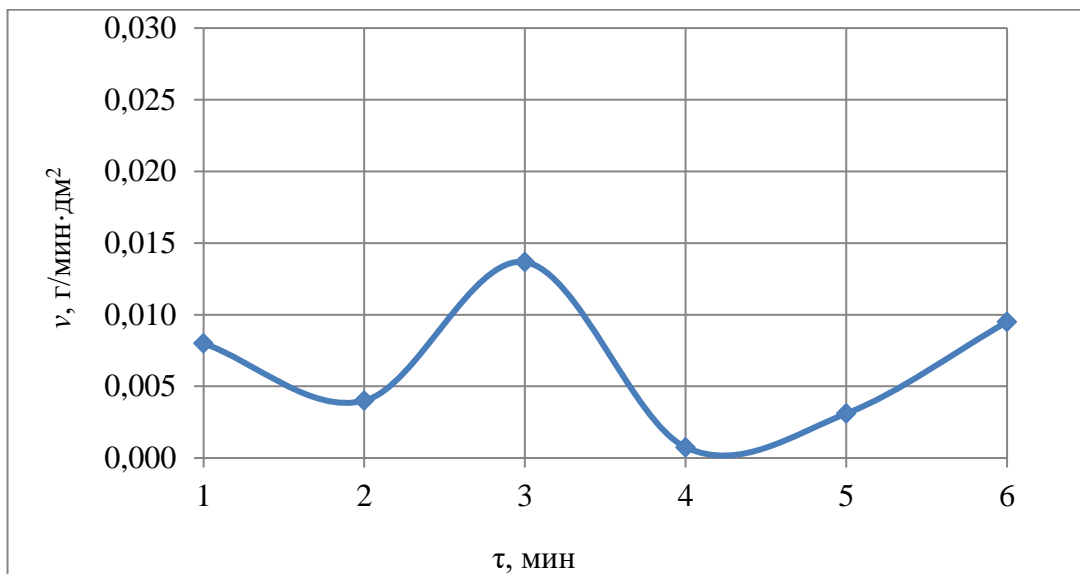


Рис. 2.1. Зависимость скорости осаждения никеля от времени осаждения при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$

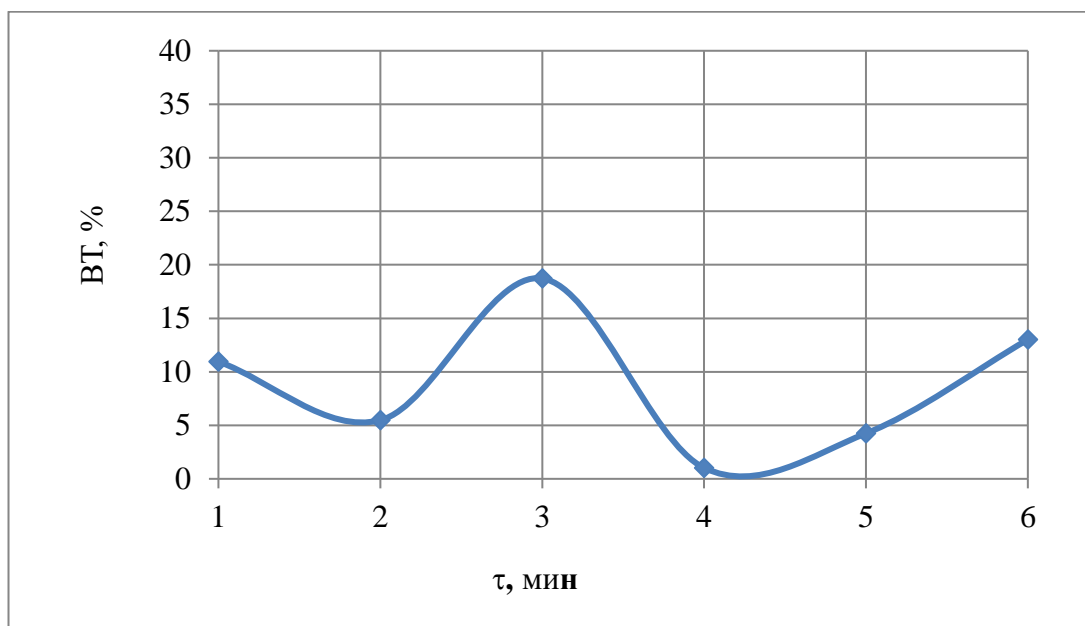


Рис. 2.2. Зависимость выхода по току никеля от времени осаждения при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$

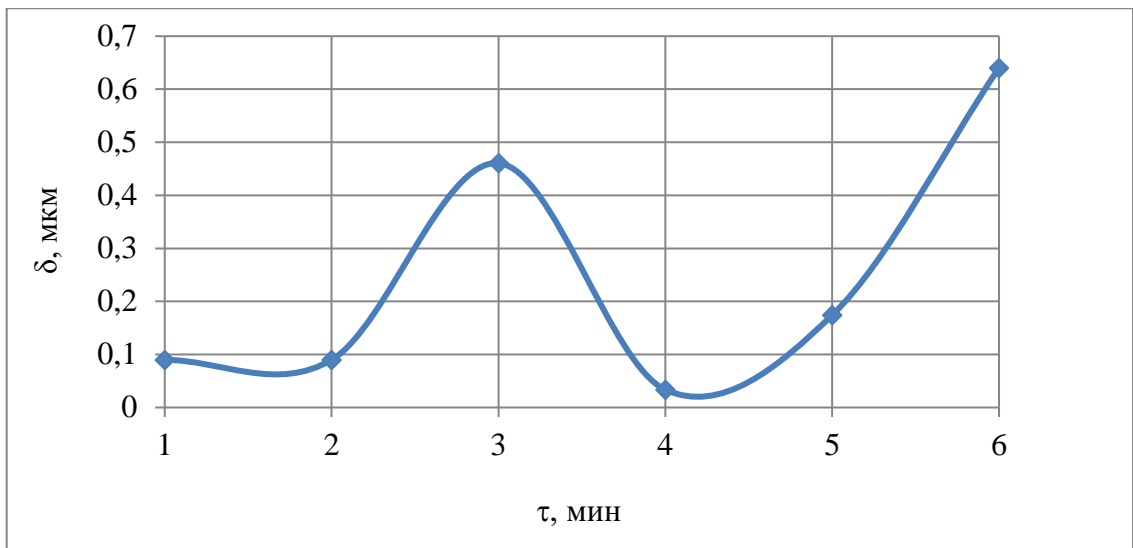


Рис. 2.3. Зависимость расчетной толщины покрытия от времени осаждения при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 0 \div 1$

Исследование параметров второго слоя покрытия

Таблица 2.2

Результаты, полученные при осаждении второго слоя покрытия, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 7$

	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Площадь S , дм^2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Плотность тока i , А/дм^2	4	4	4	4	4	4
Сила тока I , А	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Масса до осаждения m_1 , г	19,3827	19,4218	19,4136	19,4036	19,3738	19,4039
Масса после осаждения m_2 , г	19,4225	19,4622	19,4623	19,4421	19,4219	19,4523
Δm , г	0,0398	0,0404	0,0487	0,0385	0,0481	0,0484
Выход по току ВТ, %	100	100	100	65,93	65,89	55,26
Расчетная толщина покрытия $\delta_{\text{расч}}$, мкм	2,2354	2,2691	2,7353	2,1624	2,7016	2,7184
Скорость осаждения Ni , мг/мин	1,199	1,101	0,081	0,048	0,048	0,040
Время, мин.	1	2	3	4	5	6

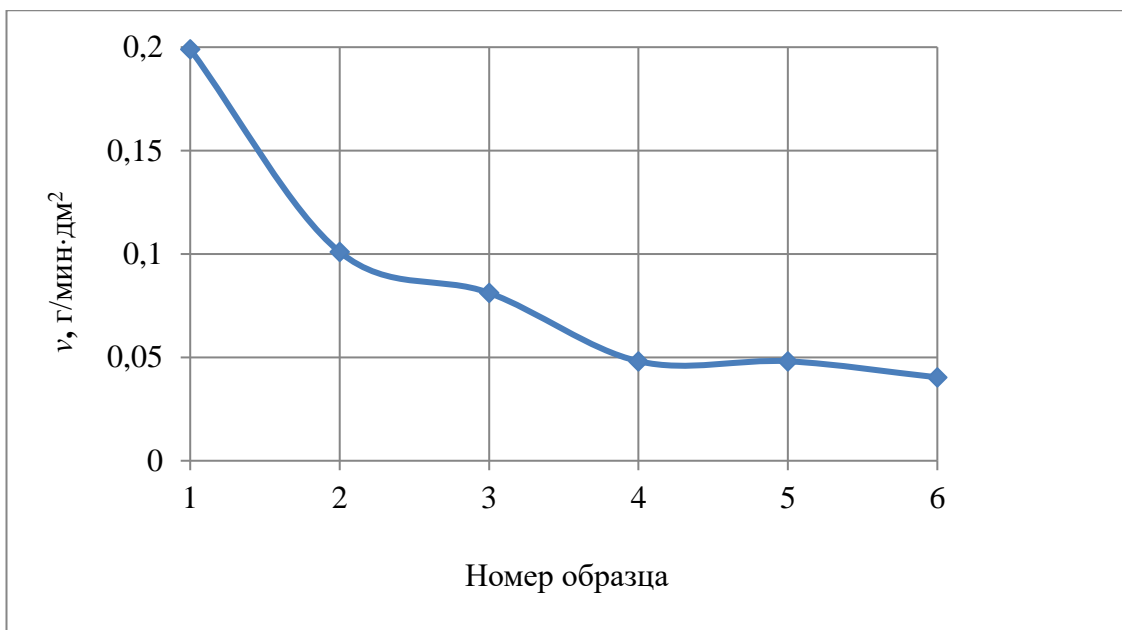


Рис.2.4. Скорость осаждения меди на образцы при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 7$

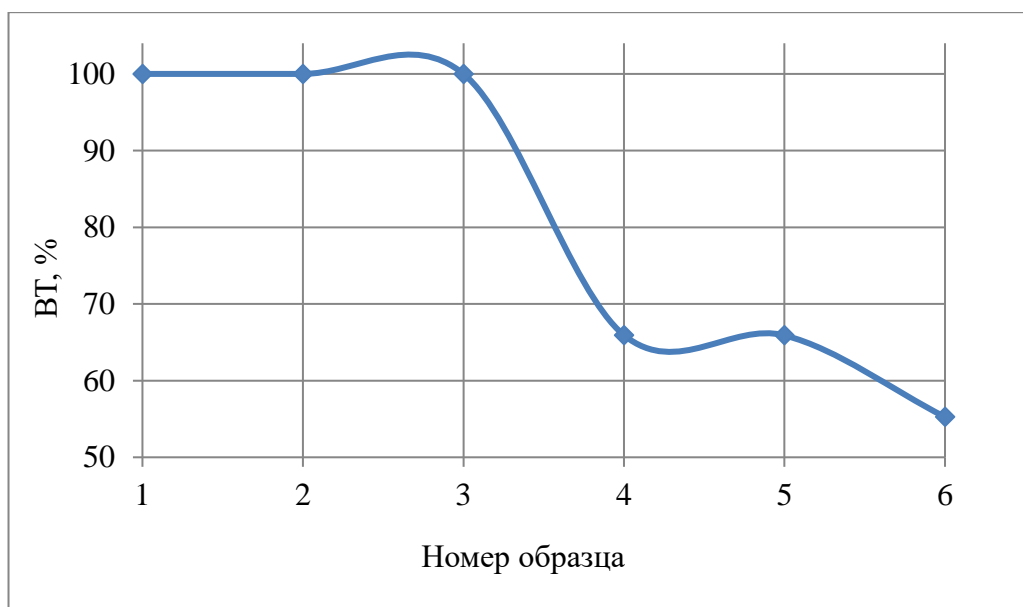


Рис.2.5. Выход по току меди при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 7$

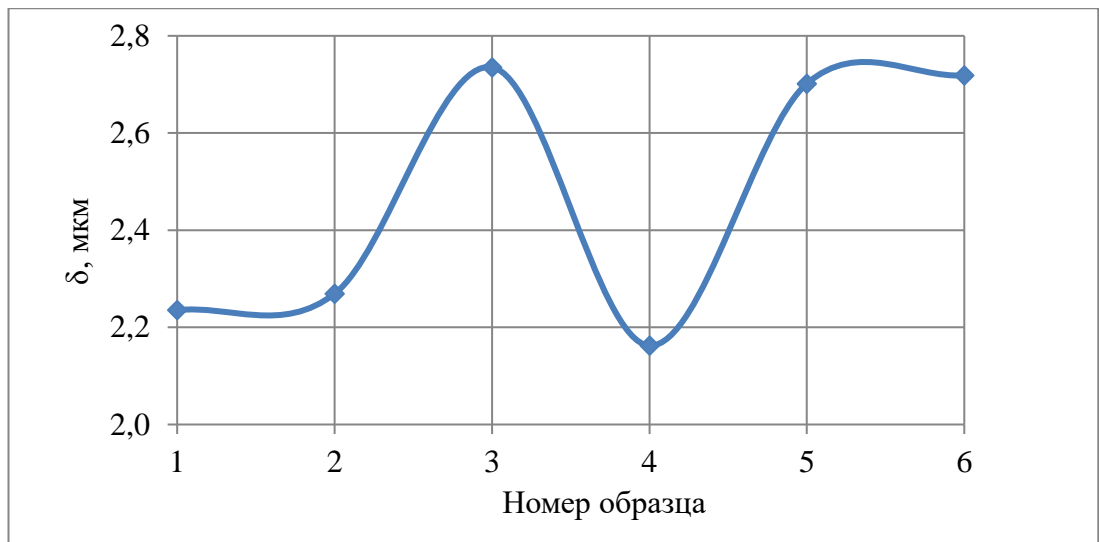


Рис.2.6. Зависимость расчетной толщины покрытия на образцы при $T=20^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 7$

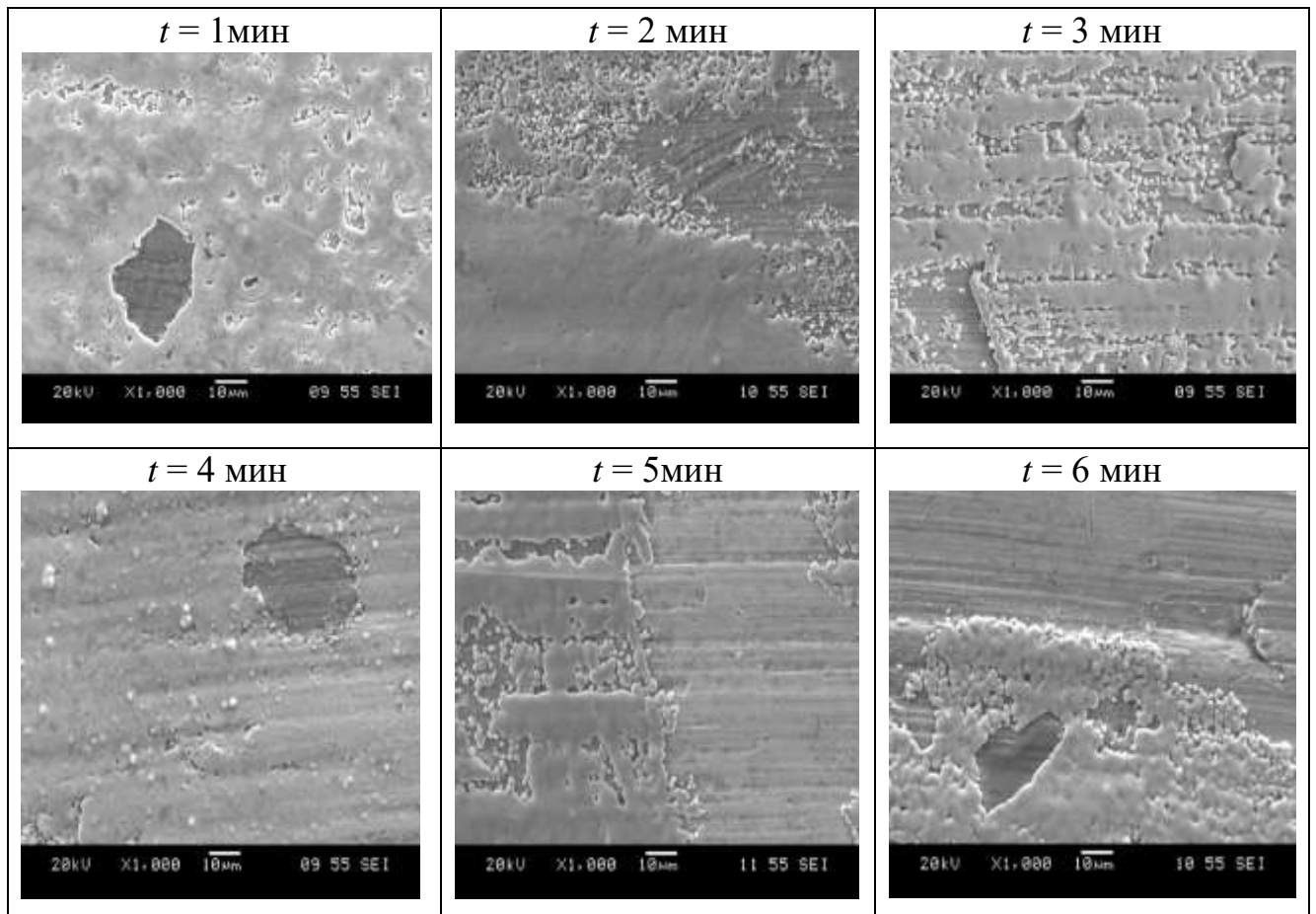


Рис. 2.7. Микрофотографии покрытий, полученных при осаждении меди при $T=20^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 7$ при увеличении $\times 1000$

Исследование параметров третьего слоя покрытия

Таблица 2.3.

Результаты, полученные при осаждении третьего слоя покрытия,
 $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Площадь S , дм^2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Плотность тока i , А/дм^2	4	4	4	4	4	4
Сила тока I , А	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Масса до осаждения m_1 , г	19,4225	19,4622	19,4623	19,4421	19,4219	19,4523
Масса после осаждения m_2 , г	19,4815	19,4718	19,4924	19,4821	19,4623	19,5116
Δm , г	0,059	0,0096	0,0301	0,04	0,0404	0,0593
Выход по току ВТ, %	100	11,972	25,1597	24,8962	20,1388	24,9968
Расчетная толщина покрытия $\delta_{\text{расч}}$, мкм	0,4646	0,0756	0,2370	0,3149	0,3181	0,4669
Содержание никеля в сплаве W_{Ni} , мас. %	5,53	12,33	17,14	10,71	11,71	24,85
Содержание цинка в сплаве W_{Zn} , мас. %	94,47	87,67	82,86	89,29	88,29	75,15
Скорость осаждения сплава, $\text{мг/мин}\cdot\text{дм}^2$	0,295	0,024	0,050	0,05	0,0404	0,0494
Скорость осаждения Ni , $\text{мг/мин}\cdot\text{дм}^2$	0,0163	0,0029	0,0086	0,0053	0,0047	0,0123
Скорость осаждения Zn , $\text{мг/мин}\cdot\text{дм}^2$	0,2786	0,0210	0,0415	0,0446	0,0356	0,0371
Время, мин	1	2	3	4	5	6

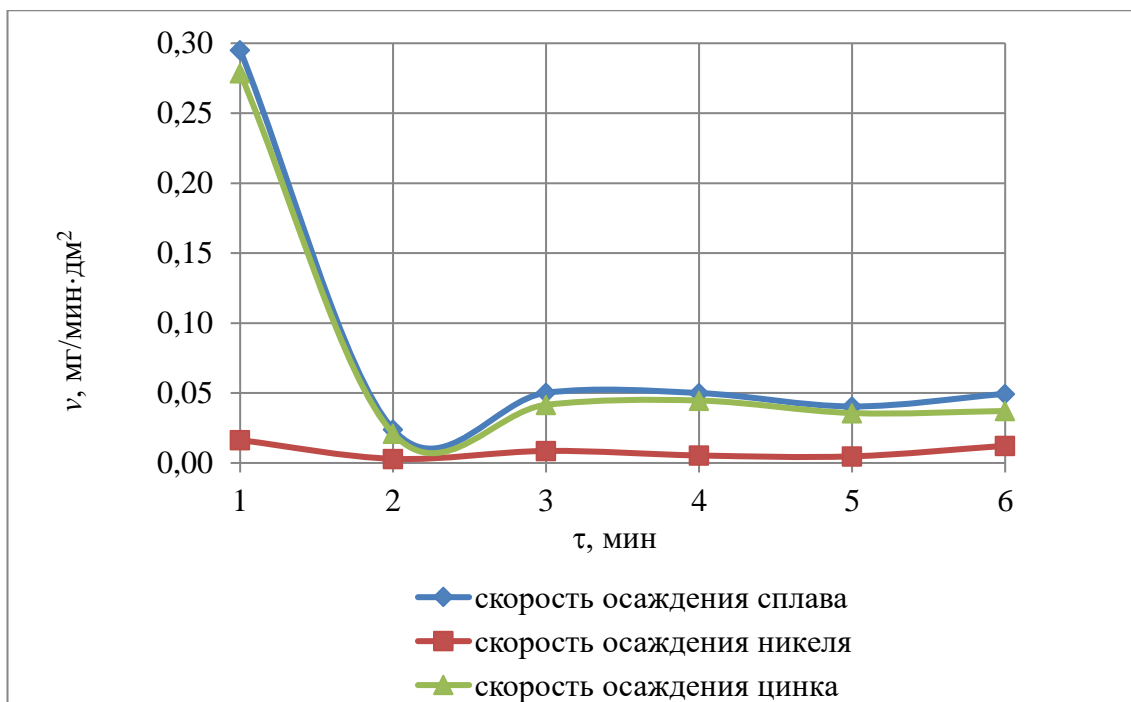


Рис. 2.8. Зависимость скоростей осаждения сплава и компонентов от времени при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

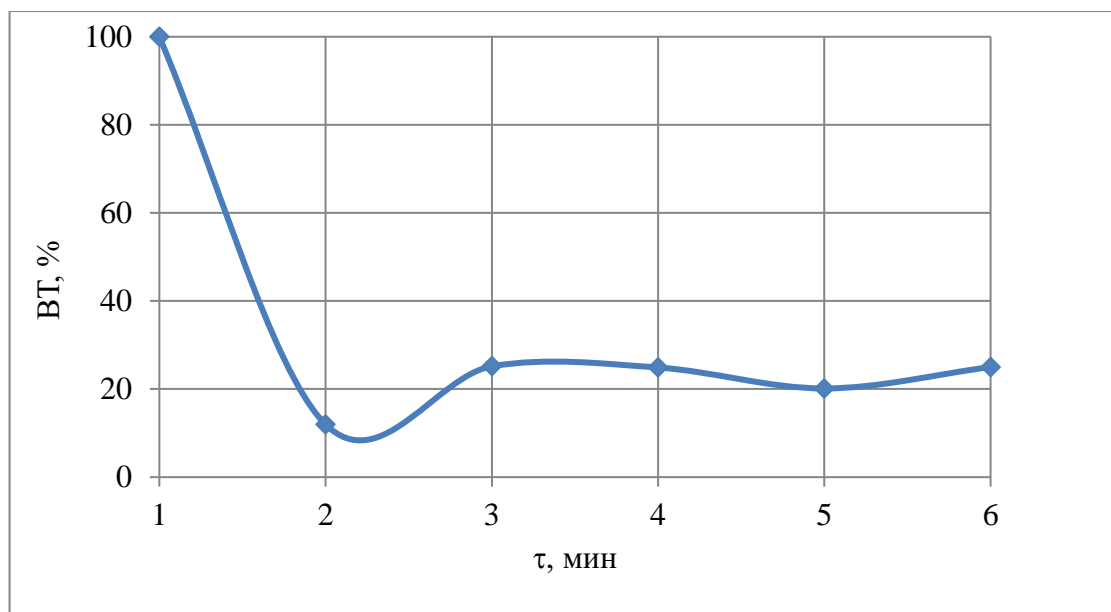


Рис. 2.9. Зависимость выхода по току сплава от времени осаждения при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

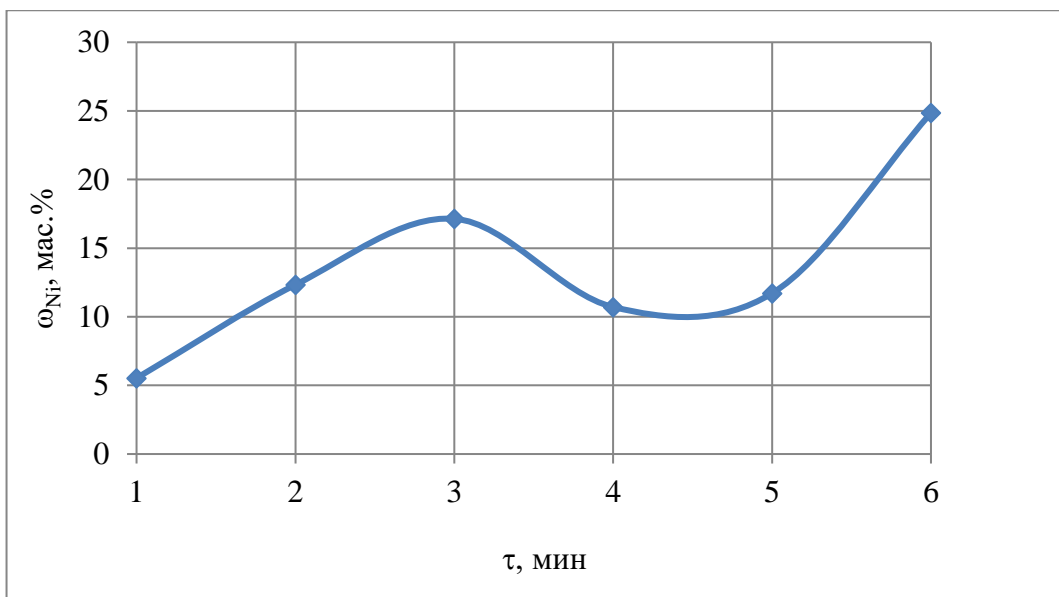


Рис. 2.10. Зависимость доли никеля в сплаве от времени осаждения при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

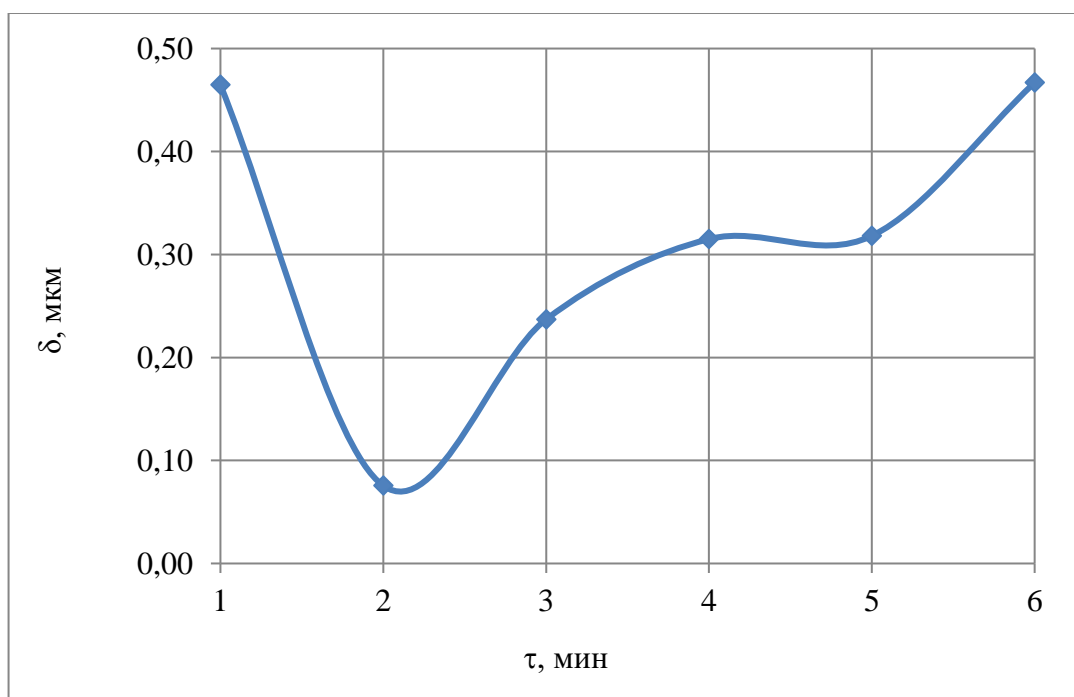


Рис. 2.11. Зависимость расчетной толщины покрытия от времени осаждения $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,5 \div 5$

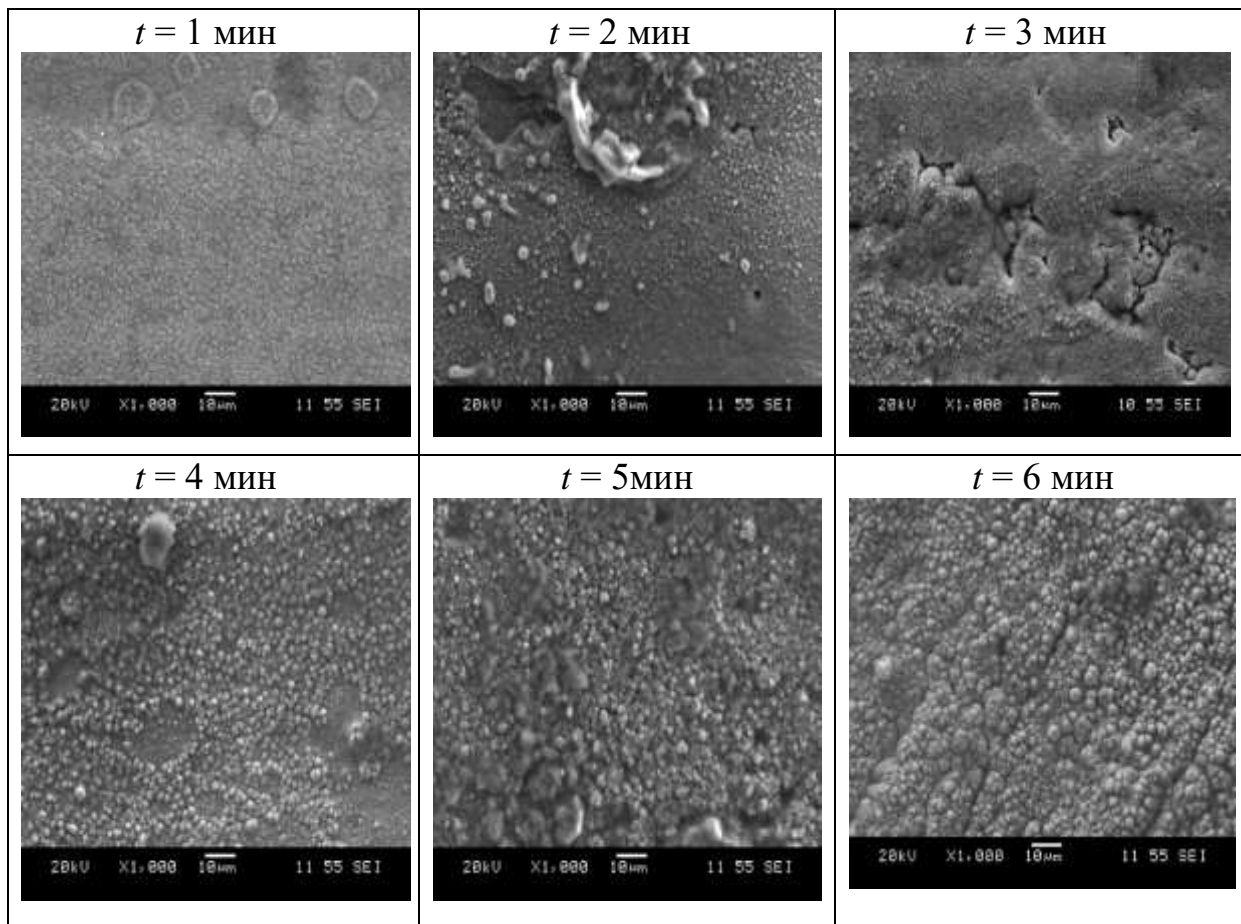


Рис. 2.12. Микрофотографии покрытий, полученных при осаждении сплава Zn – Ni при $T = 20$ °C, $t = 1 \div 6$ мин, $i = 4$ А/дм², рН = 4,5 ÷ 5 при увеличении $\times 1000$

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Результаты проведения коррозионных испытаний

Таблица 3.1

Контроль массы образцов

Время, сутки.	0	11	18	25	32
Масса образца , m_1 , г	19,3113	19,3413	19,3421	19,3417	19,3415
Масса образца , m_2 , г	19,4712	19,5119	19,4924	19,4924	19,4931
Масса образца , m_3 , г	19,4317	19,4728	19,4517	19,4531	19,4631
Масса образца , m_4 , г	19,4621	19,5132	19,5023	19,5033	19,5035
Масса образца , m_5 , г	19,4319	19,4833	19,4724	19,4741	19,4728
Масса образца , m_6 , г	19,3822	19,4338	19,4227	19,4223	19,4322

Таблица 3.2

Контроль состава покрытия

	№1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№6
Относительное изменение массы, %	0,1564	0,1125	0,1616	0,2127	0,2105	0,2580
Содержание никеля до коррозии, масс.%	4,16	7,44	5,34	8,74	8,67	14,17
Содержание никеля после коррозии, масс.%	5,33	6,10	4,50	7,21	5,89	14,16
Содержание цинка до коррозии, масс.%	95,84	92,56	94,66	91,26	91,33	85,83
Содержание цинка после коррозии, масс.%	94,67	93,90	95,50	92,79	94,11	85,84

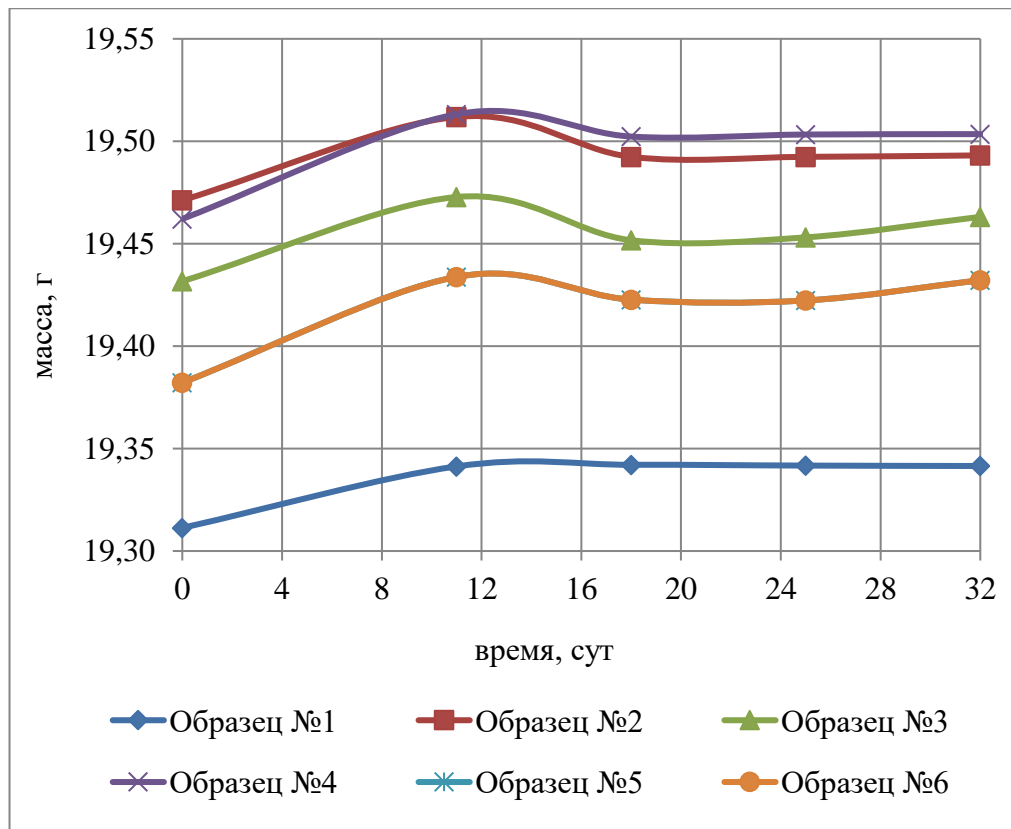


Рис. 3.1. Изменение массы образцов во время коррозионных испытаний

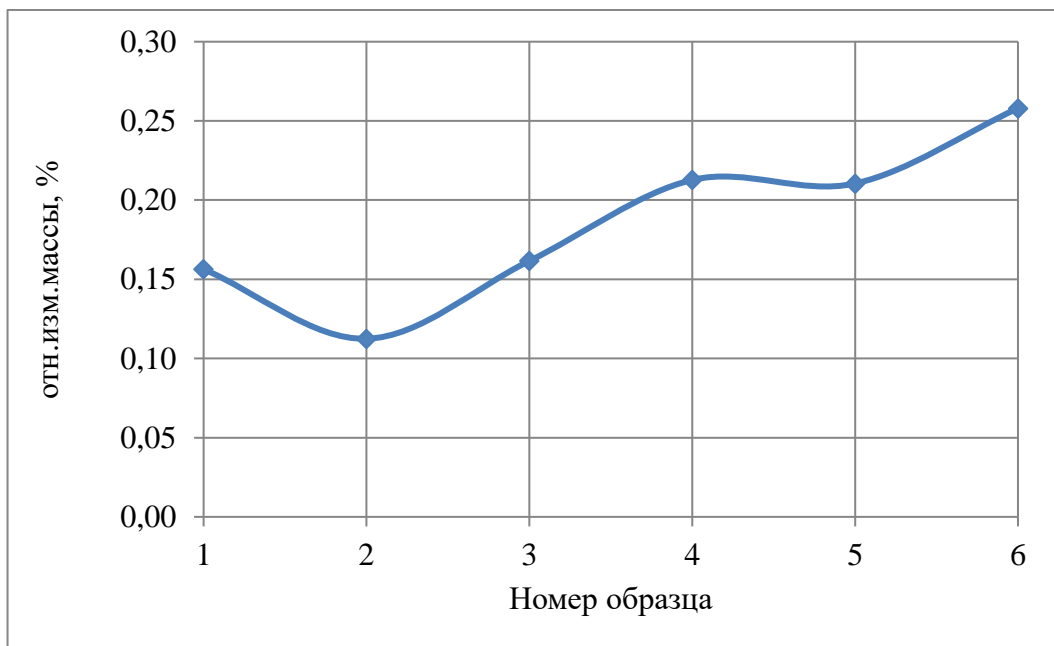


Рис. 3.2. Относительное изменение массы образцов после коррозионных испытаний

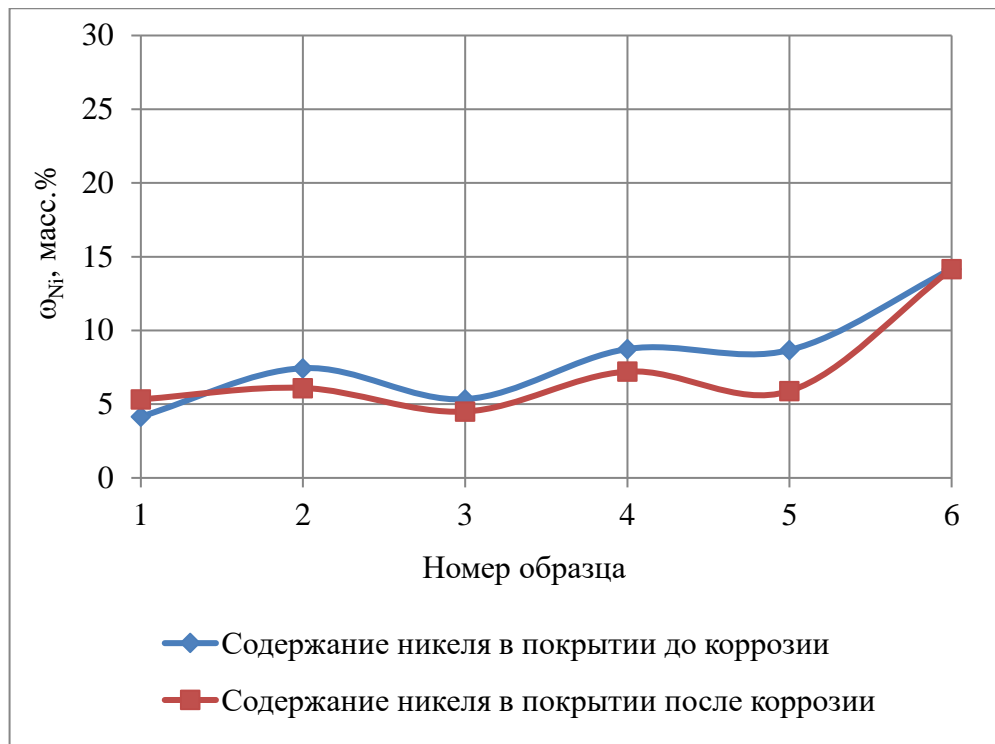


Рис. 3.3. Содержание никеля в покрытии до и после коррозионных испытаний

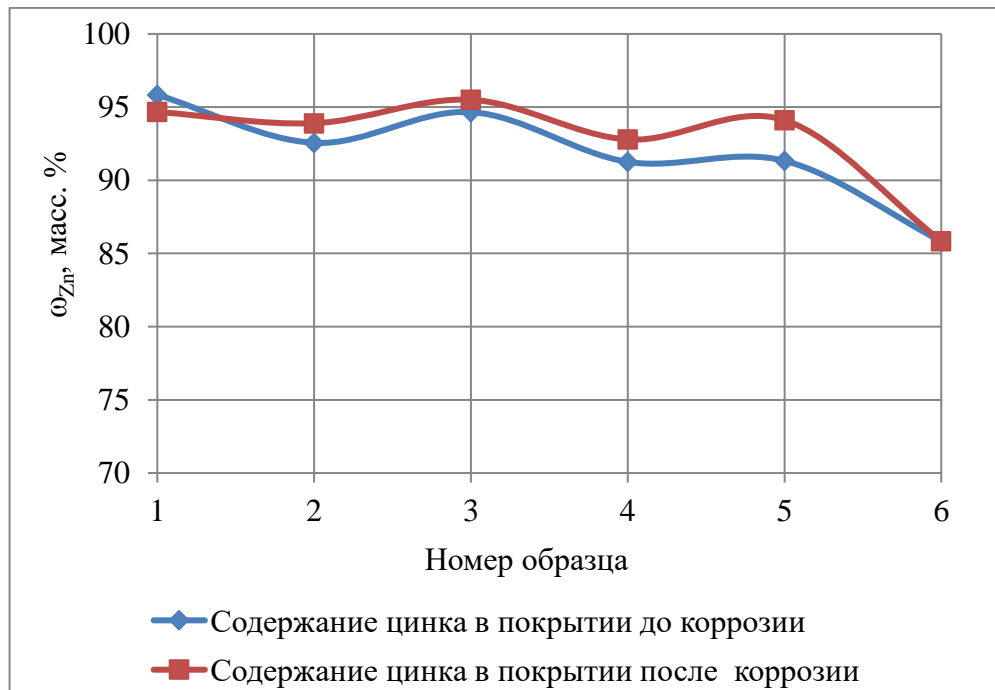


Рис. 3.4. Содержание цинка в покрытии до и после коррозионных испытаний

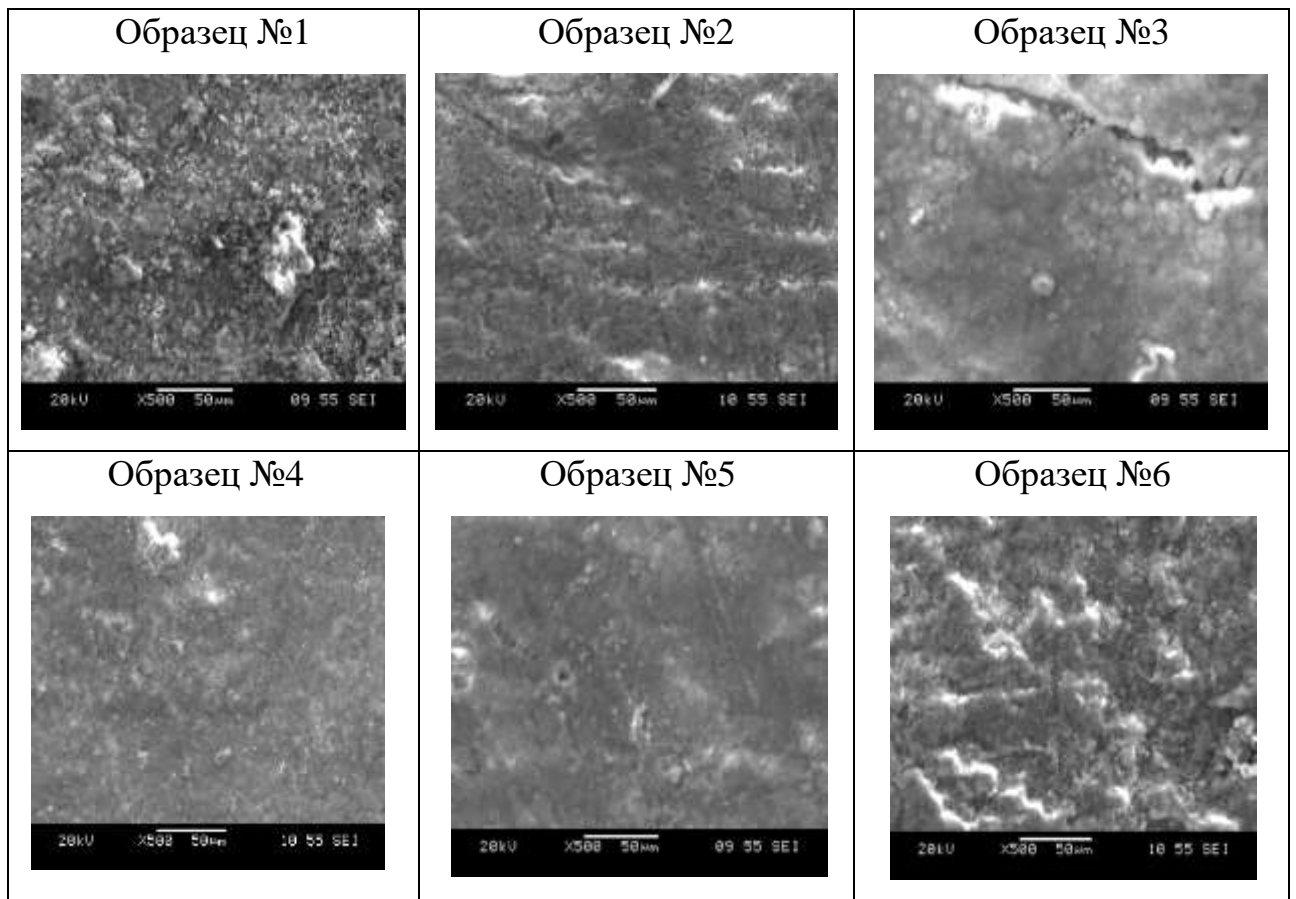


Рис. 3.5. Микрофотографии поверхности покрытий после коррозионных испытаний, увеличение x500

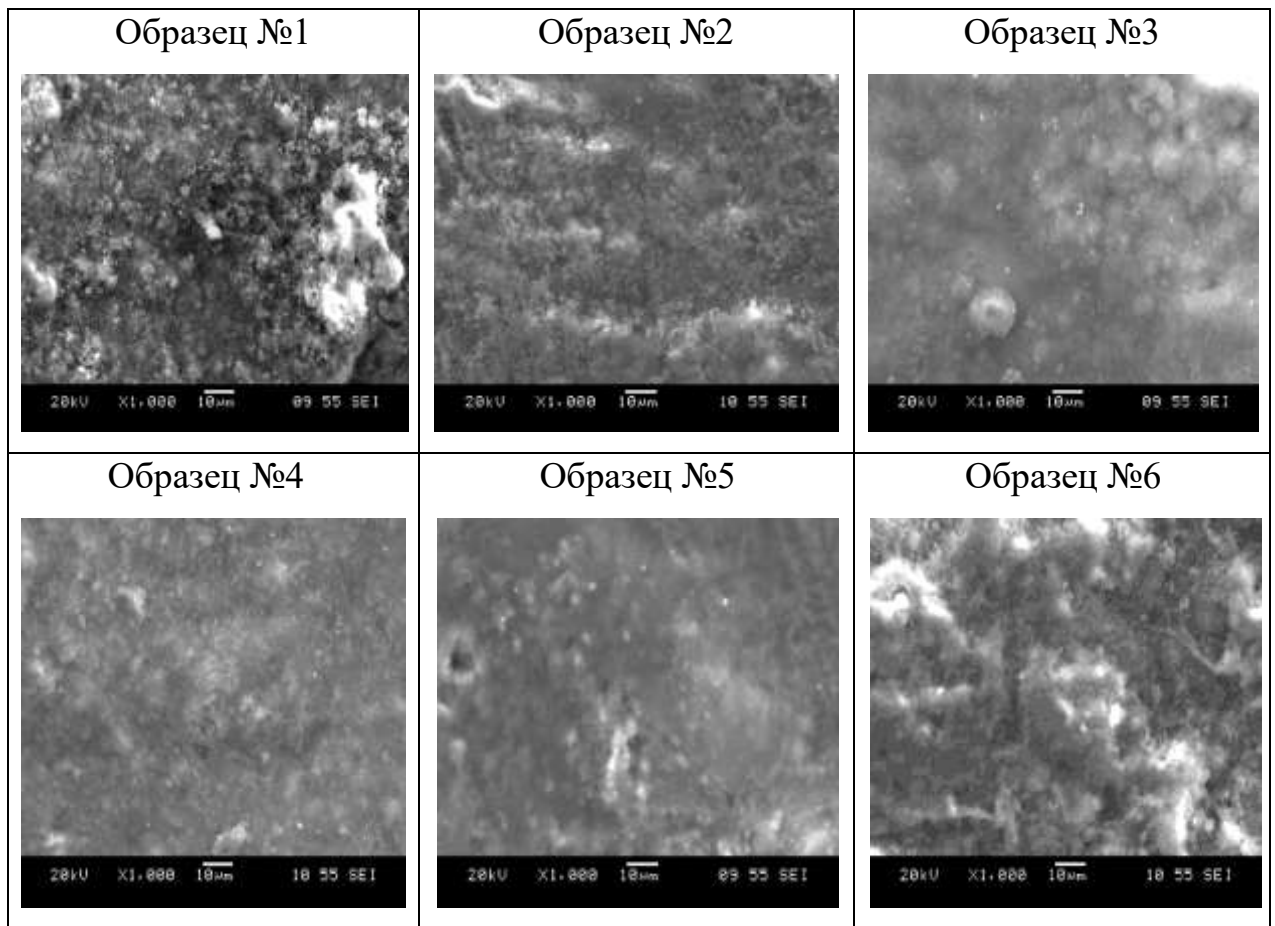


Рис. 3.6. Микрофотографии поверхности покрытий после коррозионных испытаний, увеличение x1000

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Результаты подбора плотности тока с помощью ячейки Хулла

Таблица 4.1.

Содержание никеля, масс.%	21,01
Содержание цинка, масс.%	78,99

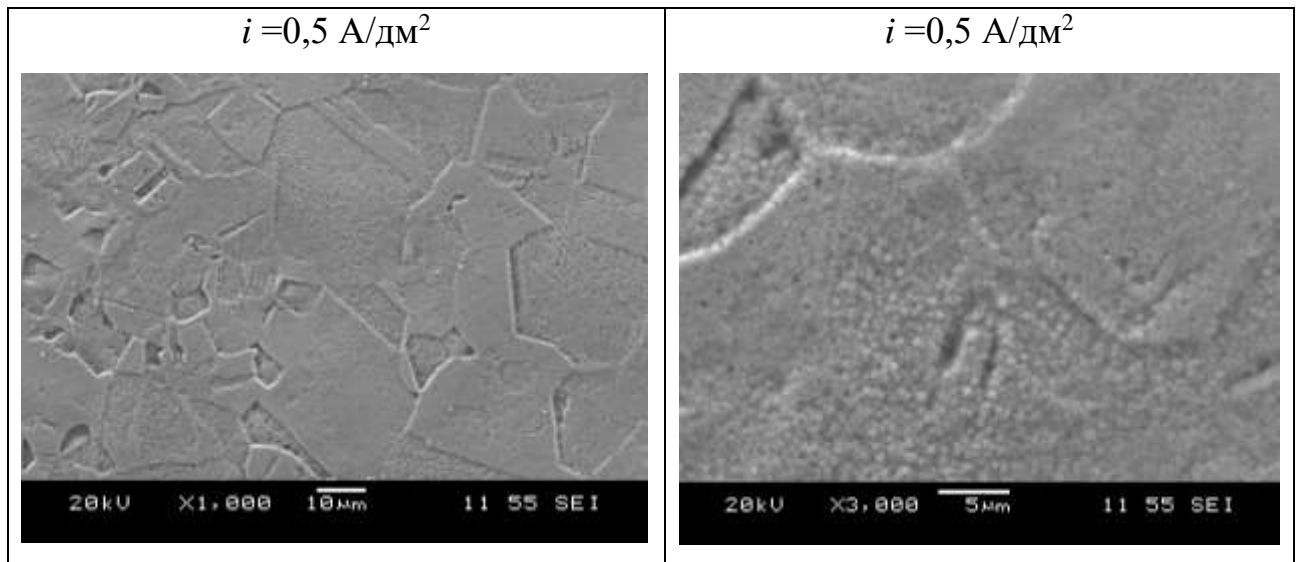


Рис. 4.1. Микрофотографии поверхности покрытия на латунные пластины в ячейке Хулла при $i = 0,5 \text{ A/dm}^2$, увеличение $\times 1000$, $\times 3000$.