

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Экология и химическая технология»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, доцент кафедры
«Теоретическая и прикладная химия»,
к.х.н.

_____ Е.В. Шарлай
_____ 2018 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.х.н.,
проф.

_____ В.В. Авдин
_____ 2018 г.

Разработка электролитов с добавками углеродистых материалов для
получения гальванических цинк-никелевых покрытий

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–18.04.01.2018.025.02.00 ПЗ ВКР

Руководитель работы, к.х.н., доцент
_____ С.В. Штин
_____ 2018 г.

Автор работы,
студент группы ЕТ-243
_____ В.В. Габидулин
_____ 2018 г.

Нормоконтролер, доцент кафедры,
к.х.н.
_____ К.Р. Смолякова
_____ 2018 г.

АННОТАЦИЯ

Габидулин В.В. Разработка электролитов с добавками углеродных материалов для получения гальванических цинк-никелевых покрытий – Челябинск: ЮУрГУ, ЕТ-243, 2018.

– 82 с., 63 ил., 14 табл., библиогр. список – 35 наим., 3 прил.

Цинк, никель, углеродные материалы, электроосаждение, микрорельеф поверхности, электролит, пористость.

Объектом исследования являются цинк-никелевые покрытия, осажденные из слабокислых хлоридных электролитов

Цель работы – изучение факторов, влияющих на условия осаждения и свойства покрытия.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- выполнен литературный обзор по исследуемой теме;
- проведены опыты по электроосаждению цинк-никелевых сплавов;
- изучено влияние факторов на электроосаждение сплавов;
- исследованы валовый и фазовый составы, микрорельеф поверхностей, размены зерен и скорость осаждения сплавов.

Область применения – полученные данные могут применяться в гальванотехнике для получения качественных покрытий.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1 Электролиты и добавки для электроосаждения Zn-Ni сплавов.....	6
1.2 Механизм образования КЭП.....	7
1.3 Аномальное осаждение Zn-Ni сплавов	10
1.3.1 Диффузионные ограничения.....	12
1.3.2 Выход по току.....	13
1.3.3 Образование интермедиатов.....	13
1.3.4 Комплексообразование в растворе.....	14
1.4 Влияние режима электролиза на качество осадка и выход по току.....	14
1.4.1 Влияние концентрации компонентов	14
1.4.2 Влияние плотности тока.....	16
1.4.3 Влияние pH электролита.....	17
1.4.4 Влияние температуры.....	18
1.4.5 Влияние поверхностно-активных веществ.....	18
1.4.6 Влияние природы частиц второй фазы.....	20
1.4.7 Влияние перемешивания	21
1.4.8 Влияние импульсного тока.....	21
1.5 Фазовые структуры цинк-никелевых покрытий.....	26
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	28
2.1 Приготовление цинк-никелевых электролитов	28
2.2 Подготовка поверхности образцов	29
2.3 Контроль состава электролита.....	29
2.4 Установка для электроосаждения	30
2.4.1 Ванна постоянного тока	30
2.4.2 Ячейка Хулла.....	30
2.4.3 Методика определения выхода по току сплава.....	31
2.4.4 Методика определения толщины осажденного покрытия.....	33
2.4.5 Исследования состава электроосажденных покрытий.....	33
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	35
3.1 Влияние плотности тока на качество покрытия.....	35
3.2 Влияние перемешивания на содержание цинка, никеля и углерода в покрытии.....	36
3.3 Влияние концентрации УМ на его содержание в покрытии	37
3.4 Влияние температуры на свойства покрытия.....	38
3.5 Влияние органических добавок на свойства покрытия.....	41
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	45
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	46
АБСТРАКТ.....	49
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	50

ВВЕДЕНИЕ

Комбинированные (композиционные материалы) совмещают в себе свойства металлов (электро- и теплопроводность, пластичность и др) и неметаллов (жаростойкость, химическая стойкость, высокая твердость). Одни из них представляют собой керамико-металлические композиции (керметы) и изготавливаются с использованием методов порошковой металлургии, другие – волокнистые композиционные и дисперсно-отвержденные материалы стали широко известны только в последние десятилетия. Новым способом получения таких материалов является гальванический, предусматривающий осаждение комбинированных электрохимических покрытий (КЭП) из электролитов с наложением электрического тока. Преимуществами способа по сравнению с методами порошковой металлургии являются получение непосредственно на поверхности изделия покрытия необходимой и регулируемой толщины, отсутствие необходимости в последующей термо- и механической обработке, получение компактных, практически беспористых материалов, а так же использование экономически выгодных электрохимических методов и приемов.

Перспективным является создание КЭП на основе цинк-никелевых электролитов с добавлением углематериалов (УМ), так как УМ имеют хорошее сродство к никелю и легко цементируются на его поверхности. Однако цена на никель заставляет задуматься о целесообразности применения такого покрытия. В связи с этим выгодно применять комбинированные Zn-Ni электролиты.

Покрытия сплавом цинк-никель с добавлением УМ рассматриваются как возможность замены кадмиевых покрытий. Кадмий благодаря своей высокой коррозионной стойкости в большинстве агрессивных сред, а также уникальным комплексом функциональных свойств (низкое значение коэффициента сухого трения, пластичность, паяемость) долгое время рассматривался как безальтернативный вариант защитного покрытия для изделий авиационной техники.

Однако высокая токсичность соединений кадмия заставляет задуматься о возможности замены его на менее токсичные покрытия. В ряде случаев кадмиевое покрытие можно заменить на цинковое, однако в условиях морского климата и в атмосфере промышленных газов на поверхности данного металла образуется рыхлая пленка продуктов коррозии. Следует также отметить, что при повышении температуры выше 50 °С потенциал цинка становится положительнее потенциала стали и защита от коррозии осуществляется только механически.

Покрытия сплавом цинк-никель обладают более высокой по сравнению с кадмием и цинком коррозионной стойкостью. Сплавы Zn-Ni обладают потенциалом более отрицательным по сравнению со сталью, что позволяет использовать данные покрытия в качестве защитного.

Минусом данного покрытия является то, что оно выдерживает нагревание лишь до 120 °С. Данная проблема может быть устранена введением в электролит углематериалов, повышающих износостойкость покрытия при воздействии высоких температур.

Однако, использование Zn-Ni покрытий с добавлением УМ ограничено, так как сложность процессов, проходящих при электроосаждении сплавов, не позволяет заранее предсказать свойства данных покрытий. Поэтому выявление общих закономерностей и создание научной базы, позволяющей тем или иным образом описать механизмы и предсказать свойства получаемого покрытия определяет научную новизну и актуальность данной темы исследования.

Целью настоящей работы является изучение влияния параметров электролиза на процесс электроосаждения КЭП на основе Zn-Ni сплава и разработка электролита, позволяющего получать качественные гальванические покрытия на их основе.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Электролиты и добавки для электроосаждения Zn-Ni сплавов

В настоящее время неизвестно ни одного Zn-Ni электролита с добавками углематериалов, однако в литературе имеется много информации о добавлении УМ в электролиты никелирования, примером является электролит Уоттса с добавками 1,4-бутиндиола, сахарина, фталимида и УМ в количестве 2,5–5,0 г/дм³. УНМ представляли собой черный порошок насыпной плотностью 0,18 г/см³, состоящий из смеси многостенных углеродных нанотрубок 4080 нм в диаметре, углеродных нановолокон 150–500 нм в диаметре и неструктурированного углерода (до 30 мас.%) [1].

Однако в литературе имеется большое количество информации о применении Zn-Ni электролитов. Чаще всего рекомендуют использовать сульфатно-хлоридный, сульфатный, хлоридный, пирофосфатный и щелочной, электролиты.

Гальваническое покрытие сплавом цинк-никель осаждают из кислого сульфатного электролита состава (г/л): сульфат цинка 150, сульфат никеля 350, сульфат натрия 55. Электроосаждение ведут при рН 1,3–1,5, плотности тока 15–50 А/дм² и температуре электролита 50 °С. Осаждающийся сплав, содержащий 4–8 % никеля, имеет гексагональную столбчатую кристаллическую решетку.

В слабокислые сульфатные электролиты вводят смачиватель – лаурилсульфат натрия в количестве 0,05 г/л или декстрин 1–10 г/л. Электроосаждение проводят соответственно при рН 2,7–3,5 и 4–4,5 [2].

Блестящие покрытия получают из сульфатного электролита с добавками - сульфосалициловой кислоты (10–15 г/л) и триэтанолamina (50–60 мл/л). Электроосаждение ведут при температуре 18–25 °С, рН 4,6–5,5, плотности тока 2–3 А/дм² и перемешивании электролита [3]. В работе [4] в качестве блескообразующих добавок к сульфатнохлоридным электролитам используется триоксиметилфосфин в количестве 5–10 г/л. Процесс ведут при плотности тока 1,5–3,0 А/дм², рН 4,5–5,0. Выход по току 97–98 %. Содержание никеля в сплаве составляет 10–20 %. Предлагаемый электролит позволяет получать полублестящие покрытия сплавом цинк-никель с хорошим декоративным видом.

Также не менее известным является сульфатнохлоридный электролит. В работе [5] показано, что он позволяет получать осадки, обеспечивающие хорошую адгезию лакокрасочных покрытий. Для улучшения качества покрытия в хлоридный электролит вводят глицин. При этом осаждаются светлые мелкокристаллические покрытия, но недостаточно эластичные. Для повышения эластичности покрытия в электролит вводят сульфосалициловую кислоту.

С помощью метода катодной поляризации и циклической вольтамперометрии изучено влияние глицина на электрохимическое поведение ионов цинка и никеля. Показано, что в процессе электроосаждения сплава глицин может препятствовать разряду ионов водорода. В области низких плотностей тока глицин обладает

противополяризационным действием, а в области высоких плотностей тока, наоборот, глицин усиливает поляризацию катода [6].

Для осаждения покрытий большой толщины и высокой пластичности с содержанием, 11 % никеля, рекомендуется использовать хлоридный электролит, содержащий (г/л): хлорид цинка 130–170, хлорид никеля 30–50, хлорид аммония 130–170, уксусная кислота 15–25, салициловая кислота 0,5–1,5. Электроосаждение ведут при температуре 20–25 °С, рН 3,5–4 плотности тока 20–25 А/дм² [7].

Известен хлоридный электролит с добавкой полиэтиленгликоля с концентрацией 0,01–0,1 г/л и одно из соединений из группы: никотиновая кислота, мочевины, тиомочевина и другие добавки концентрацией 0,001–1,0 г/л. Электроосаждение ведут при температуре 40–70 °С и плотности тока 50–150 А/дм² [4].

В литературе имеются сведения о пирофосфатном электролите для осаждения сплава цинк-никель. Для осаждения сплава, содержащего 10–30 % никеля рекомендуется следующий электролит (г/л): оксид цинка 8–20, сульфат никеля 15–55, хлорид аммония 90–180, пирофосфат калия 140–280. Электроосаждение ведут при температуре 20–40 °С и плотности тока 1–5 А/дм² [8].

Известны щелочные электролиты для осаждения сплава цинк-никель. Блестящие осадки сплава, содержащие 10–13 % никеля, осаждаются в растворе состава (г/л): оксид цинка 11,3; аммиачносульфатный комплекс никеля 11,3; гидроксид калия 90; триэтанолламин 5,1; полиэтиленмин марки SP003 2,5; блескообразователь 0,02. Электроосаждение ведут при температуре 30 °С, рН > 14 и плотности тока 0,2–10 А/дм². Другие щелочные электролиты имеют более сложный состав [4].

Также известны этилендиаминовый, аммиохлоридный и другие электролиты, но они применяются реже.

Несмотря на значительное разнообразие растворов и режимов осаждения цинка, исследования в этой области продолжаются, что обусловлено повышением требований промышленности к качеству и физико-механическим и химическим свойствам данного покрытия [2].

1.2 Механизм образования КЭП

В образовании композиционного покрытия при электролизе суспензии следует выделить три важные стадии: 1) встреча частиц с поверхностью катода; 2) задержка (адгезия, налипание или адсорбция) частиц на этой поверхности; 3) зарастание частиц, оказавшихся на поверхности катода, матрицей металла. Нарушение или создание препятствий одной из указанных стадий будет отражаться на составе покрытия.

Первая стадия осуществляется в результате перемешивания, при этом к поверхности катода постоянно подводятся новые частицы УМ. Эта стадия из-за многообразия путей ее реализации редко представляет сложность. Случаи не

достижения желаемой гальванической композиции во многом объясняется затруднением протекания следующих стадий процесса – задержки частиц на поверхности катода и их зарастанием [9].

Рассмотрим пути встречи частиц с катодной поверхностью. Многие виды КЭП содержат большее объемное количество включений, чем их содержится в суспензии, т.е. покрытие «вбирает» частицы, находящиеся на расстоянии большем, чем путь роста его вглубь суспензии, иными словами, большем толщины покрытия. Это наблюдается и в случае электролиза без перемешивания.

Следовательно, в последнем случае допускается перенос частиц к поверхности катода из глубины суспензии естественным перемешиванием, электрофорезом, диффузией. Что касается искусственного перемешивания, то оно в любом его виде способно снабжать частицами поверхность катода настолько быстро, что на ней не будет ощущаться дефицит частиц.

Электрофоретический перенос частиц, несмотря на малые скорости перемещения, при обычном водном электролизе может играть заметную роль в снабжении катода. Это следует из анализа уравнения для скорости переноса частиц:

$$V = \frac{0,01 \cdot \xi \varepsilon U}{\pi \eta} \quad (1)$$

где ξ – потенциал частиц, В;

ε – диэлектрическая проницаемость среды;

U – градиент потенциала в электролите, В/см;

η – вязкость среды, пуаз.

Согласно этому уравнению скорость переноса частиц составляет $V \approx 24$ мкм/ч, т.е. величину такого же порядка, как и скорость роста многих гальванических покрытий. Таким образом, вопреки некоторым сомнениям, электрофорез может доставлять частицы к поверхности катода в количествах, достаточных для получения КЭП с содержанием частиц не менее 1–5 вес. %.

В отличие от электрофореза доля участия диффузии в подводе частиц к электроду будет меньшей особенно для частиц микронных и больших размеров. Коэффициент диффузии D и скорость движения частиц за счет броуновского движения связаны следующим соотношением:

$$D = \frac{S^2}{2\tau} = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (2)$$

где S – путь, проходимый частицей за время τ ;

k – постоянная Больцмана;

T – абсолютная температура.

Максимальный прямолинейный путь, проходимый частицей в воде при 20 °С (в см/сек):

$$S = kd^{-1/2} \quad (3)$$

где k – коэффициент равный $9,27 \cdot 10^{-7}$ см.

Таким образом, скорость движения частицы диаметром 1 мкм равна 0,927 мкм/сек, т.е. в десятки раз больше скорости гальванических покрытий.

Вторая стадия процесса образования КЭП протекает благодаря электрохимическим, адсорбционным, или гравитационным силам, действующим на частицу, находящуюся на поверхности катода.

Адгезия частиц порошков к твердой поверхности, в частности в растворах электролитов, зависит от многих факторов. В электролитах силы адгезии пропорциональны концентрации ионов металла и их валентности.

Известно, что сила адгезии частицы пропорциональна поверхностному натяжению. Факторов, влияющих на адгезию, много, и конкретные случаи взаимоотношений частиц, металла катода и среды требуют отдельного экспериментального изучения, тем более что теоретические силы адгезии превышают на 2–3 порядка экспериментально найденные. Это связано с тем, что в расчётах необходимо учитывать не радиус частицы, а размеры микроскопических выступов, по которым фактически осуществляется контакт частицы с поверхностью. По этой причине, а так же из-за несовершенства способов определения поверхностного натяжения, величина адгезии определяется только экспериментально [10].

В процессе роста металла важно учитывать свободную поверхностную энергию (поверхностное натяжение) на границах частица-электролит, частица-покрытие, покрытие-электролит. Среднее значение поверхностного натяжения на границе с жидкостями для твердых тел равно 800–1000 эрг/см².

Во многих случаях определяющим для зарастивания частиц, адгезированных поверхностью, является поведение растущего осадка. Он иногда способен перемещать частицы вместе с границей растущего осадка.

Выталкивание частицы, находящейся на катодной поверхности, растущим под него покрытием будет обусловлено наряду с другими причинами и выравнивающей способностью электролита. В ее отсутствии или при отрицательном выравнивании частицы должны зарастать покрытием, так как в этом случае последнее будет склонно меньше проникать между частицей и поверхностью катода.

При рассмотрении механизма образования КЭП необходимо принимать во внимание электропроводность частиц. Отмечается радиальный рост покрытия вокруг частицы, обладающей электропроводимостью. Такой рост приводит к значительному увеличению электрической емкости поверхности катода. Так, емкость никелируемого покрытия растет по мере нарастания покрытия при

осаждении его из суспензии с проводящими частицами TiC и не изменяется при соосаждении частиц ZrO₂. Последний имеет электропроводимость на два порядка ниже, чем TiC. Электропроводящие частицы (например, MoS₂ и графит) намного увеличивают шероховатость, и следовательно, емкость поверхности.

Из сказанного выше следует, что наиболее благоприятно получение КЭП при следующих условиях проведения процесса: образовании в прикатодном слое коллоидных основных или других (например, сульфиды, цианиды) труднорастворимых соединений или частиц разряжаемого металла; наличием высокой катодной поляризации, приводящей к более высоким градиентам потенциала, особенно в прикатодном пространстве; отсутствии выравнивающей способности электролита [12].

1.3 Аномальное осаждение Zn-Ni сплавов

При электроосаждении Zn-Ni покрытий происходит аномальное осаждение компонентов в сплав. При совместном осаждении, как правило, происходит преимущественное выделение на катоде цинка, хотя его электродный потенциал более отрицательный, чем у никеля, то есть соотношение цинка к никелю в сплаве значительно больше, чем в электролите.

Однако, при более низкой плотности тока и повышенной температуре возможно нормальное соосаждение этих металлов в сплав, то есть соотношение цинка к никелю в сплаве меньше, чем в электролите. Имеется переходная плотность тока, устанавливаемая экспериментально, при осаждении сплава выше нее происходит резкий переход от нормального к аномальному соосаждению. Значение переходной плотности тока тем ниже, чем ниже общая концентрация металлов в электролите и ниже его температура [8].

В настоящее время факт аномального электроосаждения не является чем-то необычным, хотя бы, потому что впервые был обнаружен А. Брэннером еще в 1963 году, однако механизм этих процессов и по сей день достоверно не определен.

А. Брэннер назвал наблюдаемый эффект «аномальным осаждением» с целью отличить его от процесса электрохимического осаждения в стандартных условиях, при котором менее благородный металл осаждается предпочтительнее. Такое поведение типично для осаждения металлов группы железа (т. е. Fe, Co и Ni) или осаждения металлов группы железа с Zn или Cd, сопровождающихся как ингибированием, так и катализированием процесса осаждения каждого из элементов сплава друг другом.

По аналогии с электроосаждением индивидуальных металлов из водных растворов можно предположить, что состав электроосажденного сплава будет коррелировать с величиной парциальных токов для каждого компонента сплава, измеренных отдельно в этом же растворе при этом же потенциале. Однако, для случаев получения сплавов в условиях «аномального осаждения» подобное предположение скорее является исключением, чем правилом [13].

В первую очередь это связано с тем, что осаждение сплава – это сложный процесс, обычно состоящий, как минимум, из трех, протекающих параллельно, реакций. Также не будет излишне напомнить, что при обычной интерпретации параметров кинетики таких реакций (тафелевский наклон, порядок реакции, влияние рН и др.) упрощенно предполагается, что протекает только одна реакция. Очевидно, что подобный анализ, по сути, неприменим к осаждению сплава. Когда три параллельных реакции протекают одновременно, и каждая имеет свою собственную плотность тока обмена, свое перенапряжение и свой тафелевский наклон, то отсутствуют основания предполагать, что наблюдаемый суммарный тафелевский наклон будет линейным. Более того, его величина (или, наверное, можно сказать «его наблюдаемое значение») нелегко, а чаще всего и невозможно связать с механизмом осаждения того или другого компонента сплава, или сплава в целом [8, 14].

Смешивание двух ионов порождает некоторое взаимодействие между ними, которое снижает скорость осаждения компонента сплава имеющего более положительный стандартный потенциал. Так Д. Ландольтом и др. было показано, что добавление 0,025 М FeSO₄ к 0,2 М раствору NiSO₄ может снижать парциальную плотность тока осаждения никеля более чем в 10 раз. Одновременно, те же авторы обнаружили, что прибавление 0,025 М NiSO₄ к 0,25 М раствору FeSO₄ может увеличивать парциальную плотность тока осаждения железа в два и более раз. Очевидно, что вышеприведенный пример является наглядным доказательством аномального осаждения металлов.

С научной точки зрения исследование подобного процесса представляет большой интерес как с целью разработки состава ванн для электролитического осаждения, так и с целью понять механизм индуцированного соосаждения. Несомненно, это может быть рассмотрено как аномальное соосаждение в том смысле, что состав сплава не может быть предсказан исходя из электрохимического поведения индивидуальных его компонентов [12, 13].

Аномальное соосаждение сплавов невозможно исследовать, используя обычную интерпретацию параметров кинетики, т. к. один из элементов сплава не может быть осажден самостоятельно. Тем не менее, некоторое сходство существует.

Е. Подлаха и Д. Ландольт изучали индуцированное соосаждение сплавов Mo-Ni и пришли к выводу, что интермедиатом при осаждении сплава был адсорбированный комплекс, содержащий оба металла. В последующих исследованиях аномального соосаждения переходных металлов группы железа Д. Ландольт и др. обнаружили взаимное влияние обоих металлов, входящих в состав раствора, на соответствующие им скорости осаждения. Например, добавление Fe²⁺ в ванну для электроосаждения никеля ингибирует скорость осаждения никеля, тогда как добавка Ni²⁺ в ванну для электроосаждения железа увеличивает скорость осаждения железа. Каталитическое влияние Ni²⁺ на скорость осаждения железа было объяснено, используя модель, подобную предложенной для объяснения влияния Ni²⁺ на осаждение молибдена [14, 15].

Недавние исследования аномального соосаждения сплавов Ni-W Э. Гиляди и др. показали, что возрастание концентрации Ni^{2+} в ванне приводит к явно выраженному повышению парциальной плотности тока осаждения вольфрама. Однако, в отличие от случая аномального осаждения сплавов Fe-Ni было отмечено, что увеличение концентрации WO_4^{2-} в растворе приводит к увеличению парциальной плотности тока осаждения никеля. Таким образом, аномальное соосаждение сплавов Ni-W проявляет истинный синергетический эффект, когда увеличение концентрации ионов одного из металлов в растворе приводит к увеличению парциальной плотности тока другого. Такое поведение было объяснено на основе постулата, основанного на образовании растворимого комплекса, содержащего и Ni^{+2} и WO_4^{2-} , который и является интермедиатом при осаждении сплава [16, 17].

Возможными причинами, вызывающими аномальное осаждение (соосаждение) могут быть: наличие диффузионных ограничений скорости осаждения, изменения выхода по току, образование промежуточных интермедиатов, комплексообразование в растворе и др. [18].

1.3.1 Диффузионные ограничения

Диффузионные ограничения приводят к разнице концентраций электроактивного компонента вблизи поверхности электрода и в объеме электролита, причем поверхностная концентрация всегда ниже. И подчиняется простому соотношению:

$$\frac{C_{\text{пов.}}}{C_{\text{об.}}} = \frac{1-i}{i_{\text{пр}}}, \quad (4)$$

где $C_{\text{пов}}$ – концентрация электроактивного компонента вблизи поверхности электрода;

$C_{\text{об.}}$ – концентрация электроактивного компонента в объеме электролита;

i – диффузионный ток;

$i_{\text{пр}}$ – предельный диффузионный ток.

Таким образом, даже если в электролите концентрации ионов обоих металлов равны, их концентрация на поверхности, которая определяет скорость осаждения, может быть совершенно разной, если их парциальные плотности тока различны. Это может приводить к тому, что в процессе электролитического осаждения сплава осаждение обоих металлов может быть диффузионно ограниченным в разной степени, в то время как реакция выделения водорода обычно протекает в условиях кинетических ограничений. Следовательно, состав сплава будет зависеть от общей приложенной плотности тока и от условий массопереноса. И, как часто случается, может быть смешанным [18].

1.3.2 Выход по току

В рассматриваемых процессах всегда имеет место, хотя бы одна, побочная реакция – обычно восстановление водорода. Так, интенсивность выделения водорода на катоде может вызывать принудительное перемешивание католита, способствуя снятию диффузионных ограничений с процесса электроосаждения одного из компонентов сплава, тем самым увеличивая его содержание в сплаве.

Более того, скорости выделения водорода и осаждения металла подчиняются разным законам, из чего следует, что выход по току может быть функцией, как приложенной плотности тока (потенциала), так и температуры. В случае осаждения сплава, если выход по току существенно ниже 100 %, картина может быть еще сложнее т. к. состав сплава может быть функцией выхода по току. А кинетика выделения водорода сама является функцией состава сплава и морфологии поверхности, т. к. оба элемента сплава, в общем, обладают различной каталитической активностью по отношению к этой реакции. Если сплав является твердым раствором, можно ожидать, что плотность тока обмена выделения водорода на поверхности сплава может быть пропорциональна весовому содержанию обоих элементов в сплаве. Однако если сплав состоит из различных фаз или интерметаллических соединений, образованных в процессе осаждения, то нельзя предположить возможные изменения скорости выделения водорода, а, следовательно, и возможные изменения выхода по току.

В результате можно ожидать, что суммарный отмеченный выход по току будет влиять на парциальные токи осаждения различных элементов сплава, которые могут влиять на состав сплава, а изменения состава сплава, в свою очередь, могут влиять на суммарный выход по току и тд., образуя замкнутый круг [18].

1.3.3 Образование интермедиатов

Данный процесс является неотъемлемой частью любого сложного химического или электрохимического процесса. Так, в качестве интермедиата могут выступать: образующиеся в ходе реакции, моновалентные ионы, радикалы (при наличии в электролите органических соединений), стабильные или не стабильные комплексные соединения и др.

Например, ионы Fe^+ нестабильны в растворе, и, как следствие, в различных моделях предполагается, что они будут адсорбированы на поверхности или в виде отдельного иона или в виде гидроксида подобного $FeOH_{адс.}$, что может привести к стабилизации моновалентной формы элемента.

Несмотря на то, что природа интермедиата мало изучена и доказательства его существования на поверхности (в растворе) являются косвенными, игнорировать эти данные нельзя, т.к. поведение интермедиата может определять скорость и направление электрохимического процесса [18].

В работах Д. Ландольта и др. показано, что ингибирование парциальной плотности тока восстановления никеля добавлением железа в ванну электроосаждения происходит в тех случаях, когда концентрация ионов Ni^{+2} в

восемь раз превышает концентрацию ионов Fe^{+2} . Можно сказать, что это поддерживает идею ингибирования, связанную с образованием некоторого количества адсорбированного вещества, содержащего железо, так как содержащихся в растворе ионов Fe^{+2} недостаточно для взаимодействия со всеми ионами Ni^{+2} . И тем самым, снижается скорость осаждения Ni^{+2} [14, 15].

1.3.4 Комплексообразование в растворе

Комплексообразование в растворе может в значительной степени определять закономерности осаждения сплава. Однако оно еще недостаточно глубоко исследовано применительно к анализу отмеченных аномалий. Так, при наличии комплексообразующего агента, в растворе могут образовываться различные комплексы, которые, вступая в электрохимические реакции с или без последующих преобразований, могут образовывать интермедиаты, и тем самым косвенно определять скорость и направление электрохимического процесса. Примерами этого может быть образование аммиачных или цитратных комплексов в электролитах для аномального соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами [18].

1.4 Влияние режима электролиза на качество осадка и выход по току

Возможность образования покрытия заданного состава зависит от многих условий, но определяющими являются взаимодействия между частицами, составными частями электролита, поверхностью растущего осадка и разряжающимся на катоде водородом. Для направленного получения КЭП необходимо учитывать заряды частиц и поверхность катода, их взаимную адгезию, смачиваемость частиц электролитом и возможные химические реакции между последними. Иными словами, необходимо знать, существует ли сродство или чужеродность между катодной поверхностью и зарастаемой частицей.

Проявление этих свойств определяется такими факторами как: вид электролита, плотность тока, время, рН электролита, концентрация компонентов в растворе, температура, использование поверхностно активных веществ (ПАВ), перемешивание, форма подаваемого тока.

Рассмотрим некоторые факторы в отдельности [18].

1.4.1 Влияние концентрации компонентов

Ионный состав электролита создает возможность образования определенной композиции металл-частицы. Известно, что КЭП сравнительно легко образуются с частицами различной природы (в том числе и УМ) из электролитов никелирования. При этом концентрация УМ варьируется в широких интервалах, от 2–200 г/л. Однако УМ имеют плохое сродство к цинковым покрытиям, поэтому выгодно подбирать параметры электролиза таким образом, чтобы содержание никеля в сплаве, позволяло цементировать на своей поверхности

частицы УМ. Данное условие создает множество проблем, так как в зависимости от содержания солей цинка и никеля и их соотношения в электролите авторы [19] разделяют процесс осаждения сплава на две области – нормального (преимущественного включения никеля в сплав) и аномального (преимущественного включения цинка в сплав), в зависимости от используемого электролита, осаждения. «Нормальное осаждение», согласно [19], достигается при изменении молярного отношения $Zn(II)/Ni(II)$ от 0,3 до 3,0 и их общей концентрации в растворе 0,2 моль/л.

Влияние концентрации компонентов электролита на механизм процесса осаждения сплава цинк-никель указывается в работе [20]. Авторами изучено влияние концентрации ионов цинка ($ZnSO_4$ 0,1–40 г/л.) в слабокислом электролите (рН 4,8), содержащем соли никеля ($NiSO_4$ и $NiCl_2$), сульфат натрия, борную кислоту, на процесс выделения сплава цинк-никель. Отмечается возможность образования на поверхности электрода пассивирующей пленки, состоящей из гидроксидов, образующихся в процессе электролиза металлов. В области малых концентраций ионов цинка (от 0,1 до 0,5 г/л) она обуславливает низкие скорости выделения компонентов сплава и водорода. Увеличение концентрации цинка в электролите от 0,5 до 10 г/л приводит к увеличению количества образующихся гидроксидов, упрощению и утолщению фазовой пленки на катоде, а следовательно, и к усилению ингибирования процессов выделения цинка, никеля и водорода. Образование последнего негативно сказывается на осаждении УМ, так как бурно выделяющийся водород препятствует подводу частиц УМ к поверхности катода. В электролите с концентрацией цинка 35 г/л наблюдается увеличение рН до 4,9, следовательно, вблизи поверхности катода может образовываться небольшое количество гидроксидов. Формирующаяся в этих условиях пленка менее прочна и более тонка, чем в разбавленных по ионам цинка электролитах, что может являться причиной снятия торможения процессов выделения цинка, никеля и водорода, при $C_{Zn^{2+}}$ свыше 10 г/л. Таким образом, в зависимости от концентрации цинка в электролите на поверхности катода образуются различные по прочности и толщине фазовые пленки гидроксидных соединений разряжающихся металлов.

Это предположение было подтверждено данными оже-электронной спектроскопии. Поскольку образование пленки гидроксидов происходит во времени, авторы [20] считают, что формирование осадка на чужеродной подложке при $C_{Zn^{2+}}$ свыше 10 г/л должно сопровождаться изменением состава сплава в тонких слоях. Данные оже-электронной спектроскопии показывают, что первые слои покрытия сильно обогащены никелем. В это момент происходит интенсивное внедрение частиц УМ в покрытие. В процессе осаждения при увеличении толщины покрытия содержание никеля в сплаве уменьшается из-за торможения, вызванного подщелачиванием, а содержание цинка в сплаве растет; возрастает и катодный выход по току [8].

В.И. Харламов, А.Б. Вакка и др. установили, что изменение концентрации ионов цинка оказывает существенное влияние на катодный выход по току и рН приэлектродного слоя раствора. Так в интервале концентраций ионов цинка

0,006–0,03 М выход по току составляет 25–35 % рН 7,2–7,6. При более высоких концентрациях ионов цинка выход по току возрастает до 85–96 % а рН практически не отличается от объемного значения кислотного раствора [21]. Такое влияние концентрации ионов цинка на процесс восстановления сплава связано, по мнению авторов [21], с изменением условий формирования пассивных пленок на поверхности катода. Вместе с тем, при наибольшем подщелачивании прикатодного слоя раствора, содержащего 0,006–0,03 М соли цинка, в условиях естественной конвекции ионов цинка скорость осаждения никеля в сплав превышает скорость восстановления ионов цинка. Преимущественное осаждение в сплав более электроотрицательного компонента проявляется лишь при снижении подщелачивания прикатодного слоя, то есть при высоких концентрациях ионов цинка. Таким образом, авторы [21] считают, что в отсутствие заметного подщелачивания прикатодного слоя раствора происходит аномальное осаждение сплава цинк-никель.

Изменение состава электролита сказывается на свойствах покрытия, к примеру, при возрастании концентрации ионов никеля наблюдается снижение микротвердости Zn-Ni осадков. Так при увеличении содержания никеля в сплаве на 2 % микротвердость покрытия возрастает приблизительно на 500 Мпа [22].

1.4.2 Влияние плотности тока

Известно, что при более высоких плотностях тока возможно цементирование гальваническим покрытием твердых частиц в больших количествах, чем при малой плотности тока. В последнем случае налипшие на поверхности частицы могут перемещаться вместе с растущим осадком, не зарастая последним.

Указанная зависимость количества включений от плотности тока наблюдается, однако, не всегда. Так при никелировании изменение i от 1 до 5 А/дм² практически не влияет на содержание УМ в покрытии [9].

Повышение плотности тока так же 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 дендридов, покрытие получается хрупким [23].

При электроосаждении сплава Zn-Ni В.А Поповичем, В.Н. Агаповым и др. установлено, что в электролите состава (г/л): ZnCl₂ – 100, NiCl₂ – 50, NH₄Cl – 250; рН = 4,5 наблюдается сложная зависимость состава покрытия от плотности тока. При $i = 0,5–1$ А/дм² содержание никеля превышает 10 % с ростом плотности тока оно уменьшается, однако при $i = 3$ А/дм² снова медленно возрастает. Выход сплава по току составляет 96–99 % и в интервале рН 2–5, температуры 20–60 °С и плотности тока 0,5–15 А/дм² практически не изменяется [24].

При повышении плотности тока (15–20 А/дм²) снижается склонность к дендридообразному росту. При низких плотностях тока (до 3 А/дм²) образуются мелкокристаллические осадки столбчатого типа с грануловидными включениями,

расположенными по граням кристаллов. Выше 3 A/дм^2 начинается гомогенизация сплава с образованием новой фазы, что является причиной резкого изменения микротвердости [25].

1.4.3 Влияние рН электролита

Этот показатель может являться определяющим в случае взаимодействия частиц УМ с растущим осадком за счет изменения заряда частиц в результате избытка H^+ или OH^- ионов, а так же воздействия выделяющегося водорода на частицы, адгезированные на поверхности катода. Согласно работе [26], Частицы УМ соосаждаются с никелем легче при низких рН. Однако как уже отмечалось, понижение рН в Zn-Ni электролите приводит к увеличению цинка в сплаве, в следствии этого увеличивается и выделение водорода на катоде.

Установлено, что значение рН не оказывает значительного влияния на выход по току. Данную закономерность можно проследить на следующем примере (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Зависимость массовой доли никеля и выхода по току от рН электролита при различных плотностях тока

Состав электролита, г/л	рН	$i, \text{ A/дм}^2$	$\omega_{\text{Ni}}, \%$	ВТ, %
ZnO 15 NiCl ₂ · 6H ₂ O 90 NH ₄ Cl 230 H ₃ BO ₃ 20 Желатин 1,0	5,5	0,5	12,6	99,25
		1,0	18,6	97,83
		2,0	15,6	95,54
		3,0	18,1	91,13
		4,0	19,4	81,86
		5,0	20,1	75,41
	6,0	6,0	21,4	71,37
		0,5	14,1	99,14
		1,0	15,5	97,33
		2,0	19,8	96,82
		3,0	20,6	94,98
		4,0	21,6	83,94
		5,0	22,4	77,72
		6,0	23,1	73,43

Стоит напомнить, что поддержание рН электролита является очень важным, именно для этого при электроосаждении используют буферные растворы. Наиболее эффективные буферные растворы готовят из растворов слабой кислоты (к ним относится борная, лимонная и аминоксусная кислоты) и ее соли или слабого основания и его соли [26].

1.4.4 Влияние температуры

Известно, что при повышении температуры содержание УМ во многих покрытиях уменьшается. Это связано чаще всего с тем, что с увеличением температуры вязкость растворов уменьшается и при электролизе со слабым перемешиванием концентрация частиц в суспензии понижена из-за седиментации. Повышение температуры ослабляет так же адгезию частиц к поверхности катода. Однако это справедливо не всегда. При никелировании содержание УМ не зависит от изменения температуры в диапазоне от 20–80 °С.

Так же стоит отметить, что при повышении температуры электролита снижается поляризация для более благородного металла, и снижаются диффузионные ограничения для менее благородного металла. Это способствует образованию крупных кристаллов в осадке, увеличивает выход металла по току, приводит к уменьшению количества внедряющегося в покрытие водорода [9].

На примере хлоридного электролита известно, что при повышении температуры от 20 до 60 °С содержание никеля в составе покрытия увеличивается. Эту зависимость объясняют уменьшением катодной поляризации при восстановлении ионов никеля. Аналогичная зависимость наблюдается при электроосаждении сплава из аммиакатных и цианистых электролитов.

Лучшее по качеству осадки получают 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 до 40 °С осадок темнеет [22].

1.4.5 Влияние поверхностно-активных веществ

Поверхностно-активные вещества широко используются в качестве добавок к электролитам в гальванотехнике для улучшения структуры, эксплуатационных свойств покрытий и технологических показателей процесса электролиза (скорость осаждения, рассеивающая способность и др.). Целесообразность развития исследований по влиянию ПАВ на электроосаждение металлов определяется, прежде всего, постоянным расширением ассортимента применяемых добавок. При этом, согласно литературным данным [27], потребность промышленности в эффективных регуляторах катодных процессов, удовлетворяется далеко не полностью – в отдельных случаях всего на 20–30 %.

Органические присадки улучшают качество получаемых покрытий, адсорбируясь на границе раздела металл-электролит. Причем, эффективность действия добавок возрастает с увеличением степени заполнения поверхности металлов молекулами или ионами ПАВ. Экспериментальные данные были интерпретированы исходя из представлений о локализованном на границе раздела фаз металл-электролит дополнительном энергетическом барьере, связанном с затруднением проникновения реагирующих частиц через плотный адсорбционный слой [28].

Эффективность влияния ПАВ на электроосаждение сплавов во многом определяется внешними условиями протекания электродного процесса, такими как кислотность и температура среды, природа и концентрация анионов фона и другими факторами.

В частности установлено, что рН влияет на процессы электровосстановления ионов металлов, определяя форму существования адсорбированных частиц [29]. Некоторые ПАВ, неспособные к присоединению протона (камфора, трибутилфосфат, бензоилпиперидин и др.), менее чувствительны к изменению рН. Такие вещества представляют интерес в качестве ингибиторов электрокристаллизации металлов в широком интервале рН [30].

Отмечен также эффект влияния ПАВ на кинетику электровосстановления ионов металлов, связанный с различной ориентацией молекул. Так, тормозящее действие нафталя при электровосстановлении ионов некоторых металлов значительно увеличивается при переходе от горизонтального к вертикальному (или наклонному) расположению молекул адсорбата [22].

Во многих случаях изменение кинетики электродных процессов, структуры и свойств покрытий обусловлено адсорбцией комплексов ПАВ с реагирующими ионами. При химическом взаимодействии ионов металлов с ПАВ изменяется природа адсорбированных частиц, а если образующиеся комплексы электроактивны, то и природа восстанавливающихся на катоде ионов. В работе [29] предложен подход к рассмотрению ингибирующего и ускоряющего действия ПАВ, учитывающий роль процессов химического взаимодействия реагирующих ионов с добавками. Об адсорбции комплексов судили по изменению дифференциальной емкости двойного электрического слоя при введении ионов металлов в индифферентный электролит с ПАВ. Так, адсорбция комплексов ионов цинка с полиэтиленполиамином (ПЭПА) проявляется в значительном понижении емкости ДЭС при введении Zn в раствор с ПЭПА. При переходе от нейтральных частиц ПЭПА к его положительно заряженному комплексу с ионами Zn область адсорбции расширяется в сторону отрицательных потенциалов, при которых происходит осаждение цинка, что и позволяет эффективно использовать ПЭПА в качестве добавки к щелочным электролитам.

Известно, что поверхностно-активные вещества оказывают существенное влияние не только на рост полиатомных слоев, но и на начальные стадии кристаллизации металла, которые определяют многие важные физико-химические и эксплуатационные свойства покрытий (адгезия к основе, пористость, внутреннее напряжение, наводораживание и др.). Интерпретация экспериментальных данных по образованию зародышей на чужеродных электродах основывается на модели зарождения, развитой Марковым. Скорость зарождения в системе определяется одновременным влиянием двух факторов: ограниченным числом активных центров и образованием вокруг растущих зародышей зон исключения зарождения, которые, распространяясь, поглощают и элиминируют еще незанятые активные центры. Через определенный промежуток времени наступает истощение активных центров или перекрытие зон, что

приводит к достижению предельного числа зародышей. Анализ этих факторов позволил установить два механизма влияния ПАВ на кинетику фазообразования.

Первый механизм заключается в том, что добавка не адсорбируется на чужеродной поверхности, а сильно адсорбируется на осаждаемом металле. Адсорбируясь на зародышах металла, она ингибирует их рост и замедляет развитие зон исключения зарождения. При этом увеличивается число действующих активных центров, а в конечном итоге количество зародышей.

Второй механизм основывается на том, что добавка адсорбируется на активных центрах чужеродной поверхности и исключает их из процесса. При высоких концентрациях добавки активные центры полностью блокируются и образование зародышей прекращается [30].

Для осаждения цинк-никелевого сплава с добавками УФ могут применяться такие поверхностно-активные вещества, как: тиомочевина, декстрин, глицин, нафталидисульфокислота, лаурилсульфат натрия, желатин, диглицин, сахарин. Каждая добавка по-разному влияет на процесс осаждения, в зависимости от природы электролита и добавки варьируют параметрами осаждения (температура, плотность тока, pH, время осаждения). Так известно добавка тиомочевины приводит к обеднению покрытия частицами УМ, а добавка известного блескообразователя – нафталидисульфокислоты не влияет на поведение частиц.

Воздействие растворимых добавок на образование КЭП так же связано с изменением поверхностного натяжения электролита. Некоторые сульфаты нормальных первичных спиртов, содержащие от 8 до 18 атомов углерода, при введении в электролит никелирования в количестве 0,3 г/л снижает поверхностное натяжение до 35 эрг/см^2 , т.е. более чем в два раза [31].

1.4.6 Влияние природы частиц второй фазы

Физические и химические свойства частиц УМ влияют на их адгезию к катоду и зарастаемость осадком. Плотность частиц порошка связана с устойчивостью суспензии. Лучше всего использовать частицы плотностью, близкой к единице или чуть выше (плотность применяемых электролитов равна $1,05\text{--}1,40 \text{ г/см}^3$).

Частицы УМ могут быть причиной образования рыхлых покрытий. Поэтому композиции, образованные никелем, часто нуждаются в последующей обработке для уплотнения и сцепления с основой.

Незначительное растворение частиц в ванне приводит к изменению ионного состава электролита и, следовательно, к изменению соотношения последнего с частицами.

Для стимулирования соосаждения определенных веществ с металлом и улучшения свойств КЭП прибегают к изменению природы поверхности частиц. Так частицы УМ иногда покрывают пленкой смол. КЭП, содержащие такие частицы, обладают более гладкой поверхностью, чем покрытия, содержащие необработанные частицы. Таким образом удастся избежать получения рыхлых покрытий.

Получают КЭП, используя частицы от 0,01 до 10 мкм. С точки зрения поддержания устойчивости суспензии и включения частиц в покрытия оптимальные размеры частиц должны быть равны 0,1–2 мкм.

Грубые частицы ($d = 5\text{--}10$ мкм) труднее зарастают покрытиями, легче седиментируют и уходят из прикатодного пространства, поэтому их действующая (активная) концентрация всегда ниже рецептурной [9].

1.4.7 Влияние перемешивания

Процессы получения КЭП обычно принято проводить при перемешивании или циркуляции суспензии. Однако описаны случаи электролиза без перемешивания (или с предварительным взмучиванием в случае быстро осаждаемых частиц).

При никелировании из перемешиваемых суспензий корунда (размеры частиц 2–10 мкм) получают покрытия, содержащие практически столько же частиц, что и при электролизе с механическим перемешиванием. Это происходит потому, что суспензии из таких или более мелких частиц агрегативно устойчивы в течение электролиза, достаточного по времени для получения покрытий толщиной в 15–30 мкм и выше. Суспензия должна обязательно перемешиваться при скоростном осаждении [8].

Так же 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. Однако стоит учесть, что размер УМ не должен превышать пористость фильтра [32].

1.4.8 Влияние импульсного тока

Значительная часть опубликованных исследований в области электроосаждения покрытий различными формами импульсного поляризующего тока показывает возможность преобразовать микроструктуру и свойства покрытий. А.К. Кривцов, А.М. Озеров, Т.Н. Кудрявцев, Р.Ю. Бек, М.А. Лошкарев, В.Б. Косов, А.И. Левин, Н.А. Костин, В.А. Заблудовский являются одними из основоположников применения нестационарных режимов электролиза в гальванотехнике. В настоящее время применение ПАВ в совокупности с использованием нестационарных режимов электролиза открывает большие перспективы в управлении электродными процессами при электроосаждении металлов и сплавов, в том числе использование импульсного тока позволяет использовать более дешевые ПАВ или меньшие концентрации дорогостоящих [22].

Внедрение технологий импульсного электролиза в производство показывает, что нестационарный режим электролиза – это перспективный и надежный способ, отличающийся простотой и эффективностью управления структурой и

свойствами гальванических покрытий, интенсификацией процесса электроосаждения по сравнению с постоянным током.

Существуют разнообразные формы нестационарного тока. На практике наиболее интересны случаи, когда частота изменения тока f или потенциала находится в диапазоне от 0,1 Гц до 104 Гц. Это объясняется тем, что при более высоких частотах наблюдается в основном перезарядка двойного слоя, а ток, идущий на процесс электролиза, меняется слабо.

Импульсный режим – ток прямоугольной (или близкий к прямоугольной) формы. В нем ток импульса чередуются с током паузы, при этом длительность импульса как правило меньше длительности паузы, а плотность тока в импульсе выше плотности тока, чем при постоянном режиме электролиза, применяемого для того же процесса (рисунок 1.1 а). С этим связана возможность получения мелкокристаллических покрытий.

Постоянный ток с импульсами тока более высокой плотности (рисунок 1.1 б). Известно, что, используя повышенную плотность тока в первый период электроосаждения, можно улучшить сцепление осадка с основой и снизить его пористость.

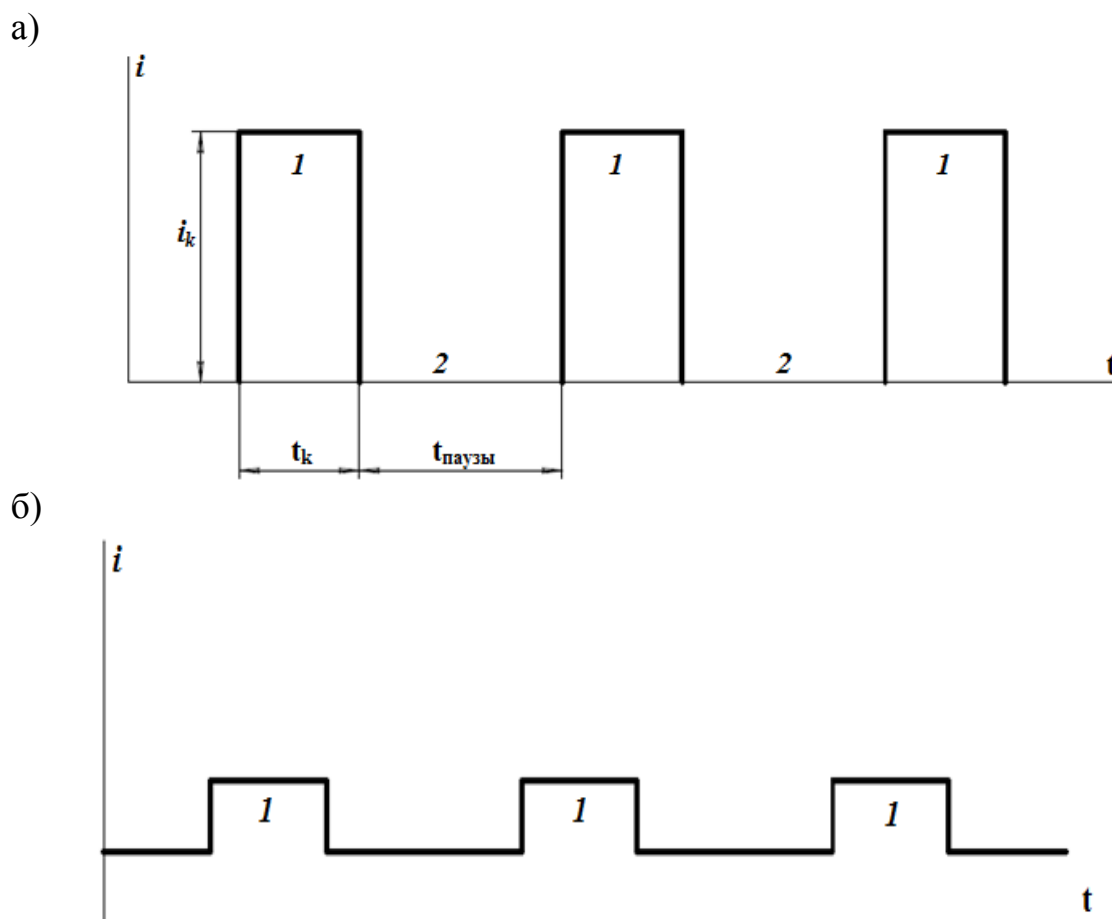


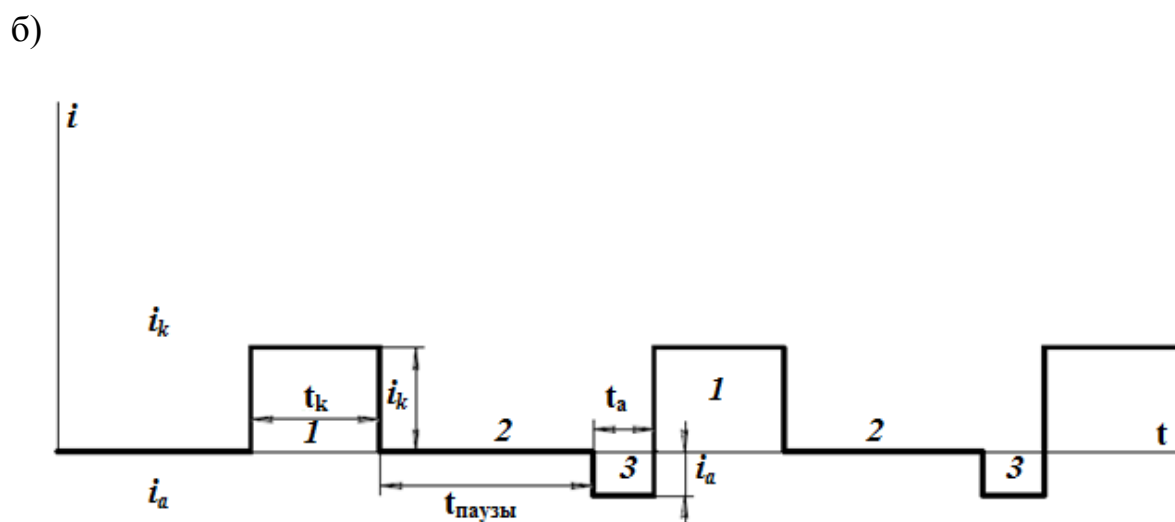
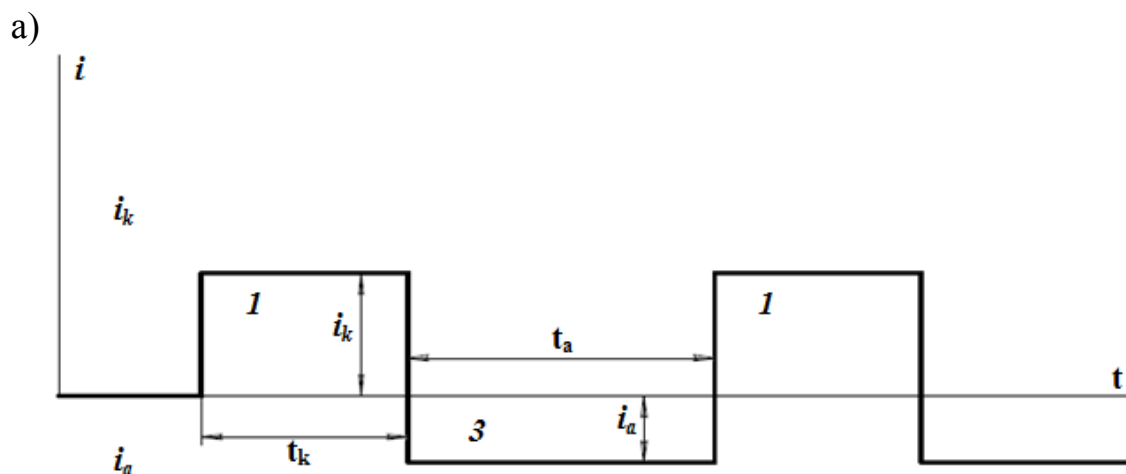
Рисунок 1.1 – Режимы импульсного электролиза: а – импульсный ток; б – постоянный ток с импульсами – толчками; 1 – катодные импульсы, 2 – паузы

Реверсивный режим – с импульсами тока прямоугольной формы, чередующимися с анодными импульсами, при этом количество электричества (произведение $i_k \cdot t_k$), прошедшее в катодный период, существенно больше количества электричества, прошедшего в анодный период ($i_a \cdot t_a$) (рисунок 1.2 а). При реверсировании тока можно получить блестящие осадки в отсутствие специально вводимых блескообразователей.

Ток с паузой и обратным импульсом (рисунок 1.2 б). После прямого импульса и паузы следует обратный импульс тока (т.е. осадок в это время может частично растворяться).

Периодический ток сложной формы (при лабораторных исследованиях современная техника позволяет получать практически любые зависимости $i - t$ и $E - t$, т.е. любые зависимости тока и потенциала).

Катодный импульс состоит из группы очень коротких импульсов с короткими паузами между ними, а после группы катодных импульсов следует анодный импульс (рисунок 1.2 в). Возможно также наложение переменного тока на постоянный.



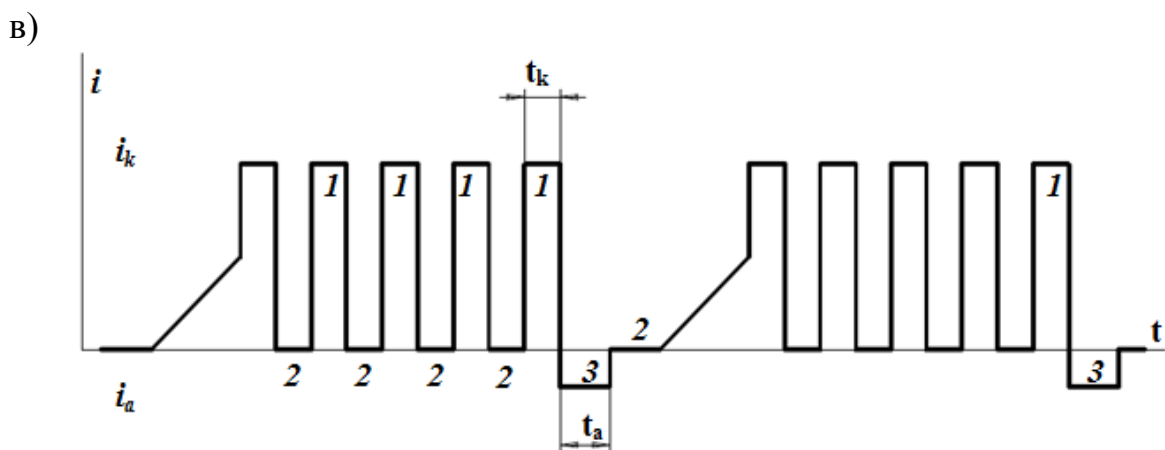


Рисунок 1.2 – Виды реверсивного электролиза: а – реверсивный ток; б – импульсный ток с паузами и анодными импульсами; в - сложный импульсно-реверсивный ток. 1 – катодные импульсы, 2 – паузы, 3 – анодные импульсы

При осаждении покрытий с использованием стационарного режима электролиза ток является одним из многих переменных параметров (температура, гидродинамика, расположение электродов в электролите), при применении импульсного режима электролиза задается средняя плотность тока, которую можно рассмотреть как неограниченную комбинацию чисел из плотностей импульсного тока, импульсов и времени пауз. Множество комбинаций при использовании импульсного тока делает процесс более сложным, но позволяет управлять процессом и получать желаемый результат.

Основным преимуществом импульсного электролиза является не число регулируемых параметров, по сравнению с постоянным током, а возможность изменения потенциала электрода, который положительно влияет на стадию переноса заряда, адсорбцию и кристаллизацию, кинетику процесса в целом.

Осаждение гальванических покрытий в импульсном режиме обладает рядом особенных характеристик. В общем случае поляризующий ток и электродный потенциал являются не синусоидальными функциями, и тогда при ведении электролиза в импульсном режиме вводится понятие мгновенного значения плотности тока $i - \tau$ и потенциала $E - \tau$ (значения в любой момент времени), максимального значения i_{\max} , E_{\max} (наибольшие значения в любой момент времени) и средние за период T . Это связано с тем, что за период импульсного тока потенциал электрода принимает различные значения, порой существенно отличающиеся от средней величины. Поэтому только мгновенные значения $E - \tau$ совместно с $i - \tau$ определяют: энергетическое состояние электрода и тем самым обуславливают вероятность разряда тех или иных ионов в данный момент времени. С позиции управления формированием структуры и свойств гальванических покрытий при импульсном электролизе наиболее важной величиной является максимальное значение электродного потенциала E_{\max} , входящее в выражение определения эффективной энергии активации процесса при импульсном электролизе.

Кроме того высокие, а часто и сверхвысокие амплитуды и малые длительности импульсов плотности поляризующего тока обуславливают определенные особенности, способы и аппаратуру измерений электрохимических величин и характеристик при импульсном электролизе. Прежде всего, это относится к исследованиям электродного потенциала: поляризационные измерения в импульсных режимах должны осуществляться методами и на установках, которые обеспечивают компенсацию омического падения напряжения между электродом и капилляром Луггина.

При нанесении покрытий с использованием импульсного электролиза период поляризующего тока складывается из времени действия импульса прямого тока и пауз между ними. Влияние импульсного тока обусловлено, в основном, процессами, протекающими в паузу, а также его сверхвысокими амплитудами.

Прямые импульсы являются основными при электроосаждении покрытий в импульсном режиме. Однако нельзя считать, что в каждый момент времени прямых импульсов процесс осаждения покрытий протекает также как и при постоянном токе. При импульсном электролизе помимо Фарадеевской составляющей тока, в каждом импульсе появляется составляющая тока, определенная перезарядом емкости электрода.

Дискретность прямого тока в отличие от постоянного позволяет эффективно воздействовать на электродные процессы. Изменением длительности импульсов и времени их протекания регулируется расстояние, на которое может удалиться фронт диффузии разряжающихся ионов. Крутой передний фронт импульсов обуславливает более быстрое возрастание электродного потенциала от минимального значения до максимального. В результате этого обеднение электролита вокруг катода происходит быстрее, линии тока перераспределяются и осаждение начинается на тех участках поверхности, в которых выше концентрация ионов осаждаемого металла. Вследствие чего перераспределение тока приводит к осаждению более плотных, мелкокристаллических осадков. В тоже время крутой спад прямых импульсов вызывает увеличение размаха колебаний потенциала. Это влияет как на структуру осадков, так и на отдельные показатели процесса электролиза, в частности уменьшает выход по току.

Пауза в импульсном электролизе оказывает существенное влияние на процесс осаждения и качество получаемых покрытий. В зависимости от длительности паузы происходит полное или частичное выравнивание концентрации ионов в при электродном пространстве за счет миграции их из объема раствора. Следует учесть, что длительность паузы должна быть ограничена, так как может наступить пассивация поверхности катода, заключающаяся в окислении поверхности или адсорбции на активных участках вводимых ПАВ или примесей раствора. Во время перерыва тока происходит также пассивирование поверхности катода, заключающееся в окислении поверхности или адсорбции на активных участках вводимых ПАВ или примесей раствора. Пассивирование, обуславливая уменьшение числа

активных участков поверхности катода с одной стороны, снижает количество кристаллических зародышей на них, а с другой – вызывая резкое увеличение истинно плотности тока, способствует повышению перенапряжения и достижений таких его значений, при которых образуются новые зародыши и на менее активных участках поверхности. В результате осадок металла становится мелкозернистым, плотным. В комплексных электролитах в паузу тока не только облегчается подача к катоду разряжающихся частиц, но и изменяется их состав, следовательно, и механизм разряда.

Действие импульсов обратного тока заключается, либо в частичном растворении осаждаемого покрытия, приводящем к обогащению приэлектродного пространства ионами, либо в изменениях, связанных с ее пассивированием. В первом случае, амплитуда прямых импульсов и рабочая плотность тока могут быть выбраны большими чем при стационарном электролизе. Вследствие этого поверхность становится энергетически однородной и активной для появления новых центров кристаллизации и равномерного осаждения металла при последующем прямом импульсе. В этом случае снижается число дефектов кристаллической решетки и содержание примесей в осадке. Во втором случае (пассивирование поверхности) окисные и солевые пленки блокируют активные участки поверхности, затрудняя нормальный рост кристаллов.

Рассматривая поляризационные зависимости, следует отметить, что для комплексного электролита потенциал электрода очень искажен и существенно задерживается в области отрицательных значений. Переходные процессы в таком электролите сильно затянуты. За время тока паузы потенциалы электродов не достигают стационарных значений. Практически переходные процессы затягиваются на 1–2 мин., что можно объяснить большой емкостью электрода. Импульсные режимы характеризуются повышенной поляризацией, и эффект тем заметнее, чем больше скважность [33].

Следует ожидать аналогичного влияния и для случая получения КЭП. К сожалению в литературе есть пока только отрывочные сведения по этому вопросу [30].

1.5 Фазовые структуры цинк-никелевых покрытий

Система цинк-никель может образовывать как твердые растворы, так и химические соединения.

Известно, что фазовая структура покрытий оказывает существенное влияние на их свойства. В свою очередь, было установлено, что тип электролита и химический состав сплава оказывают заметное влияние на фазовую структуру сплава по сравнению с плотностью тока. Влияние состава раствора было установлено рентгенографическим исследованием: так сплавы, полученные из раствора с малым содержанием никеля – до 2 ат.% имеют структуру, аналогичную структуре кристаллического цинка с параметром элементарной ячейки. Сплавы с содержанием Ni от 5,0 до 14,0 ат.% состоят из двух фаз: фазы

кристаллического Zn и фазы интерметаллида Ni_5Zn_{21} (γ -фазы), причем с ростом содержания Ni доля кристаллического Zn уменьшается, а доля γ -фазы растет. С увеличением содержания Ni в покрытиях от 20,7 до 51,6 ат.% наряду с указанным интерметаллидом появляется фаза кристаллического Ni, а также наблюдается уменьшение доли γ -фазы и, наоборот, увеличение доли кристаллического Ni. Сплавы цинк-никель, осажденные из растворов содержащие от 12,0 до 76,4 ат.%, имеют гомогенную структуру. При содержании никеля в сплаве 12,0 ат.% в отличие от растворов с малым содержанием Ni (до 2 ат.%), при данной концентрации никеля в сплаве не обнаружены фазы кристаллического Zn и γ -фаза, а образуется одна δ -фаза интерметаллид Ni_3Zn_{22} , состав которого соответствует содержанию Ni в сплаве 12,0 ат.%. Увеличение концентрации Ni в пленках до 19 ат.% приводит к формированию фазы интерметаллид Ni_5Zn_{21} . При содержании Ni в покрытиях до 33,4 ат.% образуется твердый раствор Ni в интерметаллиде Ni_5Zn_{21} , при большем количестве Ni (68,0 и 76,4 ат.%) пленки представляют собой равновесный твердый раствор Zn в Ni. Рентгенографически показано уменьшение размера зерен покрытия при увеличении в них содержания Ni от сотен (100–150 нм – для Zn) до нескольких нанометров (2–5 нм) – для сплава цинк-никель с содержанием Ni (76,4–89,2 ат.%). Повышенной коррозионной стойкостью характеризуются покрытия сплава цинк-никель гомогенного состава (интерметаллид Ni_5Zn_{21} , твердые растворы Zn в Ni, Ni в Ni_5Zn_{21}) [22].

Полученные результаты согласуются со справочными данными, согласно которым в системе цинк-никель образуются не только твердые растворы цинка и никеля, но и четыре промежуточные фазы β , β_1 , γ и δ (рисунок 1.3) [34].

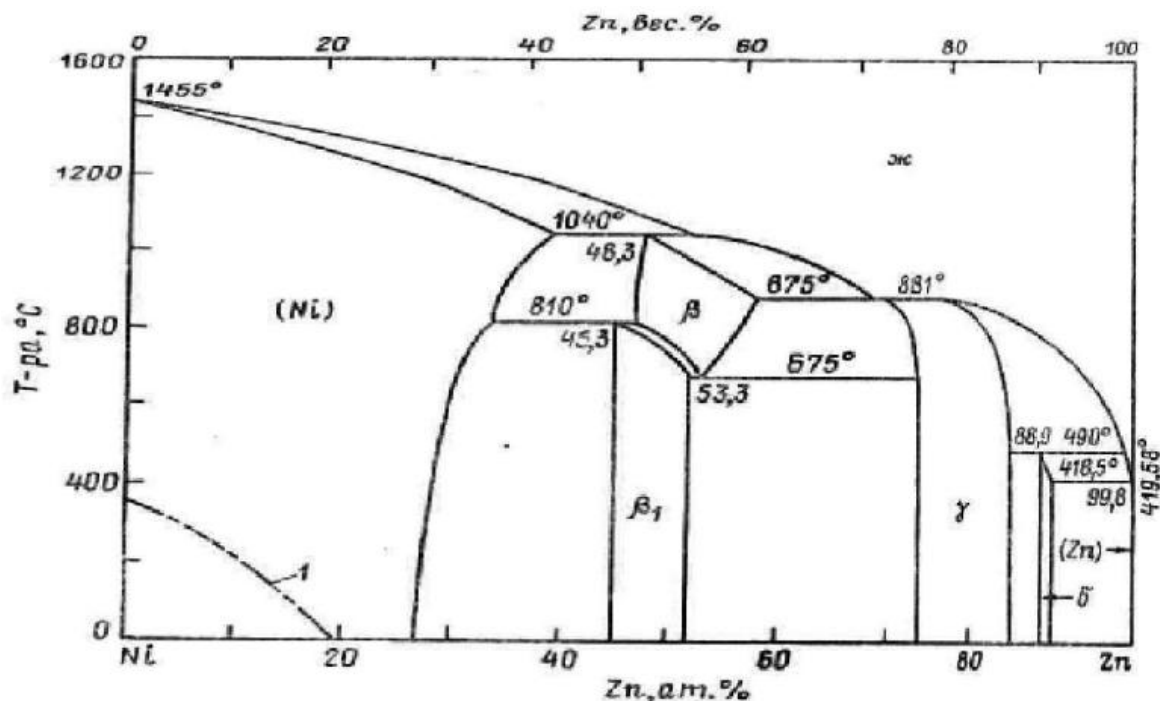


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния системы Zn-Ni

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Приготовление цинк-никелевых электролитов

Осаждение цинк-никелевых сплавов проводили на сталь.

При исследовании электроосаждения сплава цинк-никель использовали электролиты различного состава (таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Составы электролитов для нанесения цинк-никелевого покрытия

	Электролит №1	Электролит №2
Сульфат цинка $ZnSO_4$	6 г/л	6 г/л
Сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	240 г/л	240 г/л
Хлорид никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	100 г/л	100 г/л
Борная кислота H_3BO_3	40 г/л	40 г/л
Нанодисперсный алмаз	-	4 г/л
рН раствора	4,2	4,2
Электролит №3		
Сульфат цинка $ZnSO_4$		6 г/л
Сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$		240 г/л
Хлорид никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$		159,84 г/л
Лимонная кислота $C_6H_8O_7$		12,5 г/л
Лимоннокислый натрий $Na_3C_6H_5O_7$		12,5 г/л
Нанодисперсный алмаз		4 г/л
рН раствора		4,2

Компоненты электролитов взвешивали на электронных весах с точностью до второго знака. Полученную смесь растворяли в дистиллированной воде при нагревании и затем отфильтровывали через складчатый фильтр (синяя лента), после проводили корректировку рН до нужного значения.

2.2 Подготовка поверхности образцов

Покрытия осаждали на образцы из оцинкованной полированной стали. Перед осаждением образцы подвергались травлению в 20%-ной соляной кислоте, при

этом происходило стравливание цинкового слоя. Затем пластины тщательно промывались в дистиллированной воде. При этом исключались процессы полировки и обезжиривания поверхность образцов.

2.3 Контроль состава электролита

Состав электролитов контролировали методом комплексометрического титрования (приложение А). Суммарную концентрацию никеля и цинка определяли обратным титрованием избытка трилона Б, не вступившего в реакцию с определяемыми ионами. В качестве титранта использовали стандартный раствор цинка (2 г/л) в присутствии индикатора кислотного хромогена черного.

Раствор цинка готовили из 2 г цинка, взвешенного с точностью до четвертого знака, растворяли в 50 мл серной кислоты (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 отбирали пробы по 1 мл, разбавляли 20 мл воды и нейтрализовали концентрированным аммиаком по конго красному (8–10 капель до $pH = 9-10$), прибавляли 10 мл раствора трилона Б, щепотку хромогена черного и титровали раствором цинка до перехода синего цвета раствора в сиреневый. В другую коническую колбу помещали точно такое же количество раствора, какое было взято для титрования суммы никеля и цинка, подщелачивали аммиаком до установления $pH = 9$, 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 (синяя лента) и промывали водой, нагретой до 50–60 °С. К фильтрату, собранному в коническую колбу, прибавляли щепотку хромогена черного, 10 мл трилона Б и избыток последнего титровали раствором цинка точно так же, как сумму никеля и цинка [35].

Концентрацию цинка и никеля определяли по закону эквивалентов:

$$C_{\text{н}} = \frac{C_{\text{Тр}} \cdot V_{\text{Тр}} - C_{\text{Zn}}^{\text{СТ}} \cdot V_{\text{Zn}}}{1/25}, \quad (2.2)$$

где $C_{\text{Тр}}$ – концентрация трилона Б, моль экв/л;

$V_{\text{Тр}}$ – объем трилона Б, взятый для титрования суммы цинка и никеля, мл;

$C_{\text{Zn}}^{\text{СТ}}$ – концентрация стандартного раствора цинка, моль экв/л;

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

Достоверность данного метода анализа была подтверждена методом атомно-эмиссионного спектрального анализа.

2.4 Установки для электроосаждения

2.4.1 Ванна постоянного тока

Осаждение сплава проводили электрохимическим методом в гальванической ванне постоянного тока. Для этого использовали электролизер (рисунок 2.1), состоящий из ванны 1 (контейнер из органического стекла), в который наливают электролит, источника постоянного тока 4, двух никелевых анодов 2, погруженных в электролит с пластиной из стали 3 (катод).

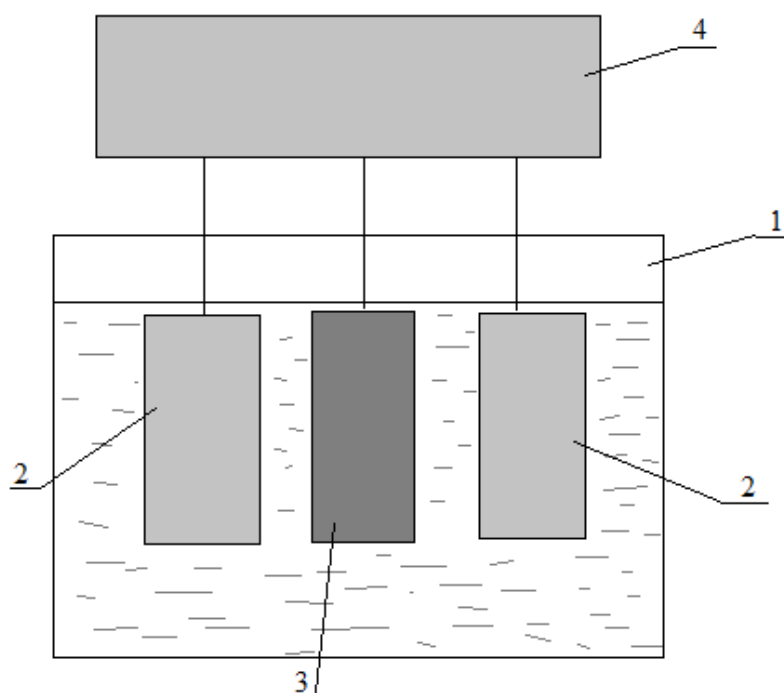


Рисунок 2.1 – Схема установки для электроосаждения

2.4.2 Ячейка Хуллы

Для быстрого тестирования работоспособности различных электролитов, применяемых в гальваностегии, используют электрохимическую угловую ячейку. Стандартная угловая ячейка емкостью 267 мл и углом катода по отношению к аноду 51° называется ячейкой Хуллы (рисунок 2.2). Катодом служит плоская пластина размером 100 на 70 мм толщиной 2 мм из полированной, оцинкованной стали. Перед эксплуатацией цинковый слой стравливается в 20%-ном растворе HCl, а пластина промывается. В качестве анода используется пластина из никеля размером 60 на 70 мм толщиной 1 - 8 мм. Для увеличения поверхности анода тонкую пластину иногда гофрируют.

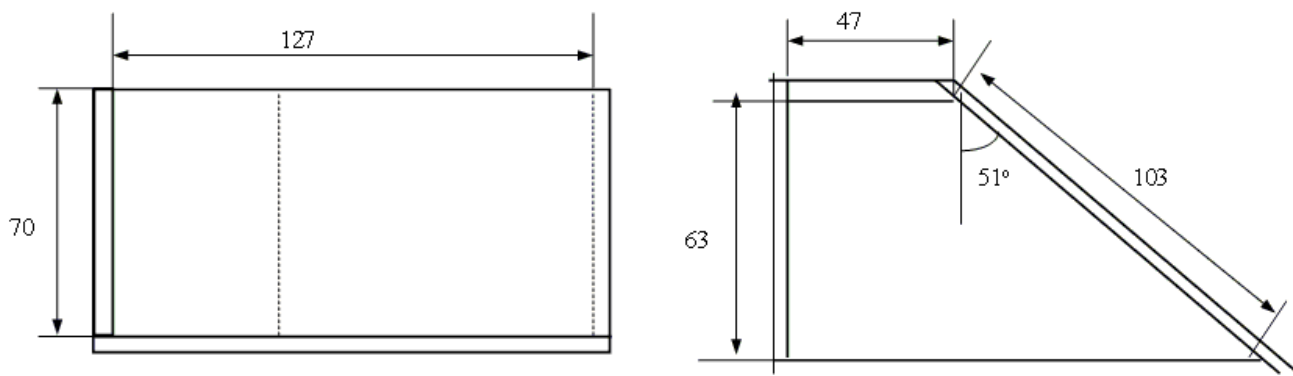


Рисунок 2.2 – Ячейка Хулла

При электроосаждении в такой ячейке при средней катодной плотности тока 2 A/дм^2 (сила тока составляет 1 A) на катодной пластине реализуются плотности тока от $0,1 \text{ A/дм}^2$ (дальний от анода участок) до $8 - 9 \text{ A/дм}^2$ (ближний к аноду участок). Характер распределения плотностей тока по длине катода при этих условиях показан на рисунке 2.3.

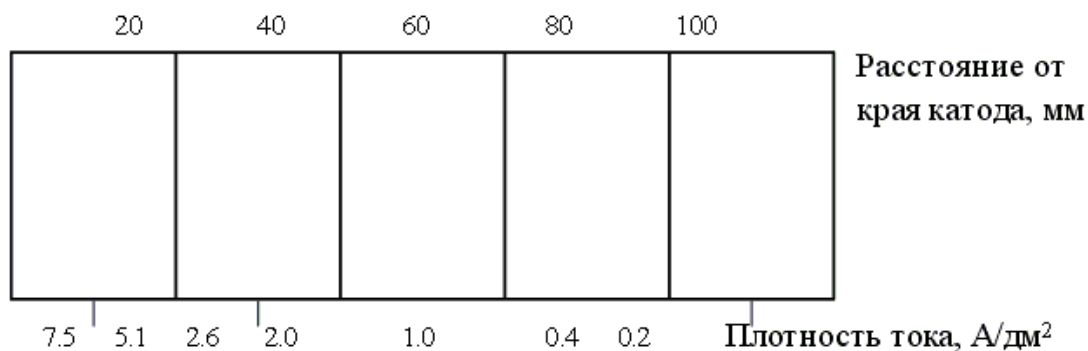


Рисунок 2.3 – Распределение плотностей тока на катоде.

На рисунке 3 приведена электрическая схема подключения ячейки к источнику постоянного тока.

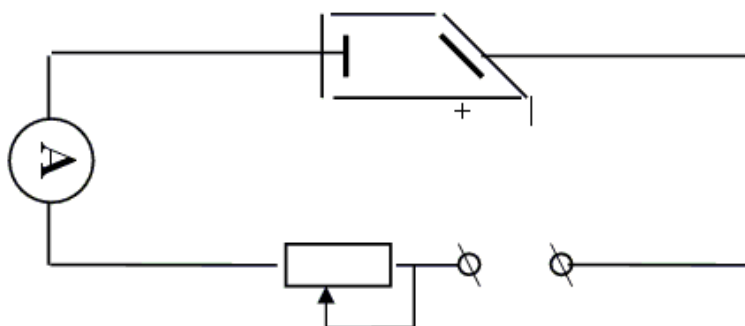


Рисунок 2.4 – Схема подключения ячейки Хулла

В качестве источника постоянного тока можно использовать любой лабораторный выпрямитель, обеспечивающий регулируемое напряжение 0 - 10 В и силу тока на выходе до 2 - 3 А. Электроосаждение проводится обычно в течение 10 мин. После осаждения покрытия пластина тщательно промывается проточной водой, высушивается и подвергается визуальному осмотру.

2.4.3 Методика определения выхода по току сплава

Выход по току рассчитывали по формуле:

$$BT = \frac{m_2 - m_1 - m_3}{m_{\text{расч}}} \cdot 100\% = \frac{\Delta m}{m_{\text{расч}}} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

где m_1 – масса катода до нанесения покрытия;

m_2 – масса катода после нанесения покрытия;

m_3 – масса углерода в покрытии;

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

Закон Фарадея:

$$m_{\text{расч}} = \frac{M_{\text{СПЛ}}}{z}, \quad (2.4)$$

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

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

M – молярная масса вещества, г/моль;

z – заряд ионов вещества;

I – ток в цепи, А;

t – время электролиза, с.

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

$$m_{\text{расч}} = \frac{M_{\text{СПЛ}}}{z} \cdot \frac{It}{F} = M_{\text{СПЛ}}^{\text{ЭКВ}} \cdot \frac{It}{F}, \quad (2.5)$$

$$M_{\text{СПЛ}}^{\text{ЭКВ}} = \frac{m_{\text{СПЛ}}}{n_{\text{СПЛ}}^{\text{ЭКВ}}} = \frac{m_{\text{СПЛ}}}{\frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}^{\text{ЭКВ}}} + \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}^{\text{ЭКВ}}}} = \frac{m_{\text{СПЛ}}}{\frac{m_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}}} \cdot z_{\text{Ni}} + \frac{m_{\text{Zn}}}{M_{\text{Zn}}} \cdot z_{\text{Zn}}}, \quad (2.6)$$

$$n_{\text{СПЛ}}^{\text{ЭКВ}} = n_{\text{СПЛ}} \cdot z = \frac{m_{\text{СПЛ}}}{M_{\text{СПЛ}}^{\text{ЭКВ}}}, \quad (2.7)$$

Преобразовав уравнение (2.7), получаем:

$$M_{\text{спл}}^{\text{ЭКВ}} = \frac{M_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{Ni}}}{\frac{m_{\text{Zn}}}{m_{\text{спл}}} \cdot M_{\text{Ni}} + \frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{спл}}} \cdot M_{\text{Zn}}} = \frac{M_{\text{Zn}}^{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{Ni}}^{\text{ЭКВ}}}{\omega_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{Ni}}^{\text{ЭКВ}} + \omega_{\text{Ni}} \cdot M_{\text{Zn}}^{\text{ЭКВ}}}, \quad (2.8)$$

где $M_{\text{Zn}}^{\text{ЭКВ}}$, $M_{\text{Ni}}^{\text{ЭКВ}}$ – молярные эквиваленты цинка и никеля, г/моль;
 ω_{Zn} , ω_{Ni} – массовые доли цинка и никеля в сплаве.

2.4.4 Методика определения толщины осажденного покрытия

Расчетная толщина покрытия, осажденного из цинк-никелевого сплава, за время осаждения рассчитывается по формуле:

$$\delta_{\text{расч}} = \frac{\Delta m}{d_{\text{спл}} \cdot S}, \quad (2.9)$$

где $d_{\text{спл}}$ – плотность сплава, кг/дм³;
 Δm – масса осажденного сплава, г;
 S – площадь рабочей поверхности катода, дм².
 Плотность сплава рассчитывали по формуле:

$$d_{\text{спл}} = \frac{m_{\text{спл}}}{V_{\text{спл}}} = \frac{m_{\text{спл}}}{V_{\text{Zn}} + V_{\text{Ni}}} = \frac{m_{\text{спл}}}{\frac{m_{\text{Zn}}}{d_{\text{Zn}}} + \frac{m_{\text{Ni}}}{d_{\text{Ni}}}} \quad (2.10)$$

Преобразуя уравнение (2.8), получаем:

$$d_{\text{спл}} = \frac{d_{\text{Zn}} \cdot d_{\text{Ni}}}{d_{\text{Ni}} \cdot \omega_{\text{Zn}} + d_{\text{Zn}} \cdot \omega_{\text{Ni}}}, \quad (2.11)$$

где d_{Zn} , d_{Ni} – плотность цинка и никеля, кг/дм³;
 ω_{Zn} , ω_{Ni} – массовые доли цинка и никеля в сплаве.

2.4.5 Исследования состава электроосажденных покрытий

Исследование фазового и валового состава проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV и сканирующего электронного микроскопа JEOL.

Рентгеновский дифрактометр Rigaku Ultima IV предоставляет возможность проводить качественный и количественный фазовый анализ, расшифровать кристаллическую структуру и уточнить параметры решетки. При рентгенофазовом исследовании структуры материалов на дифракционной картине отображаются пики, имеющие форму дельта-функции. Эти пики сравниваются с базой данных кристаллических структур, благодаря чему и определяется структура материалов.

Валовый состав определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV с компьютерным контролем. Он позволяет изучать морфологию поверхности образца, проводить измерения размеров, формы, ориентации и других параметров микро- и нано-объектов в диапазоне размеров от нескольких сантиметров до долей нанометров. Его низковакуумная модификация (LV) позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящим слоем.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При выполнении работы были проведены опыты по осаждению сплава Zn-Ni с добавлением нанодисперсного алмаза (УМ). Результаты приведены в приложении Б. На основании полученных данных были построены зависимости различных свойств от параметров электролиза.

3.1 Влияние плотности тока на качество покрытия

Для определения оптимальной плотности тока, нами был проведен экспресс-тест в ячейке Хулла с каждым из использованных электролитов (рисунок 3.1).

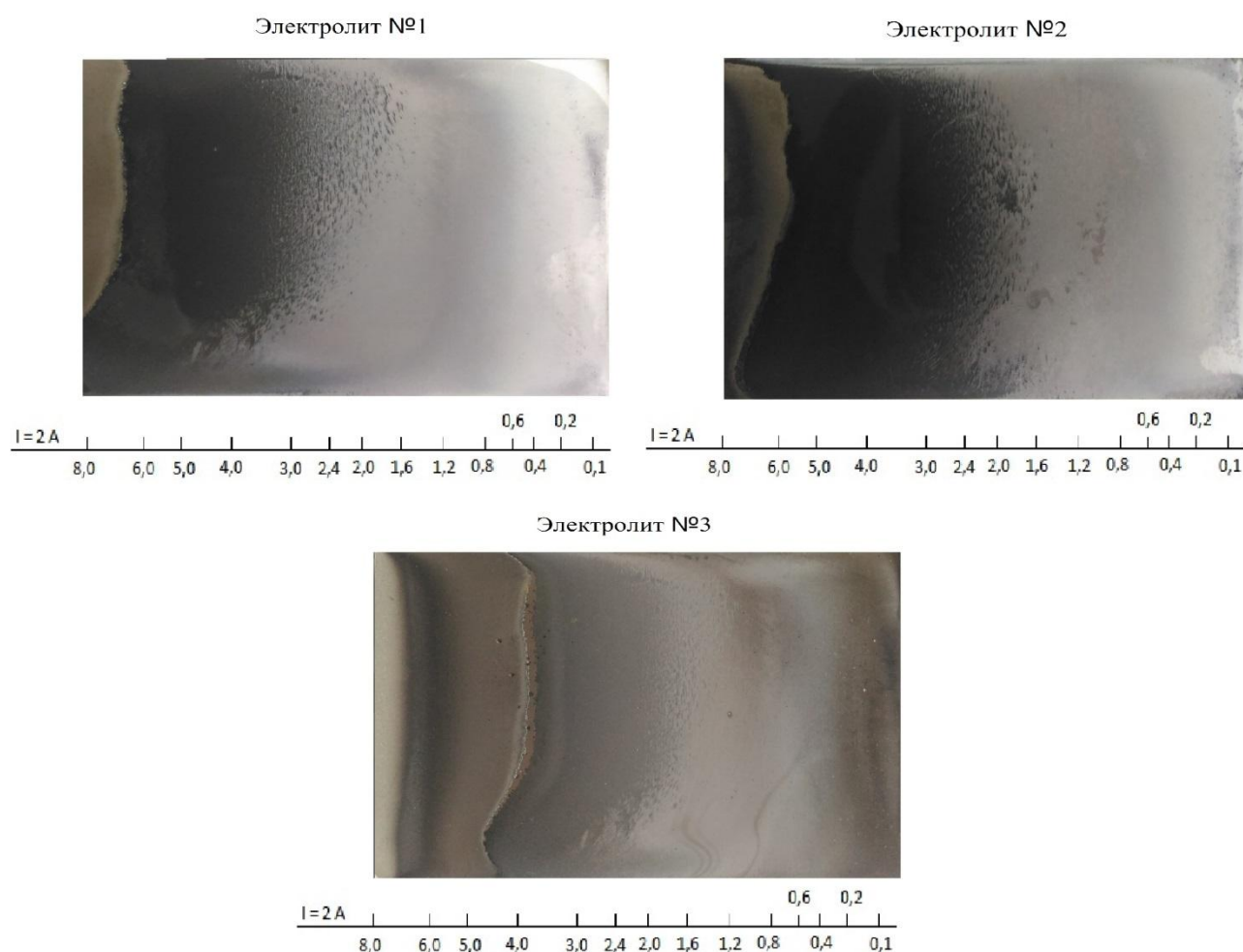


Рисунок 3.1 – Фотографии пластин после теста в ячейке Хулла

Из рисунка видно, что при увеличении плотности тока выше 2 A/дм^2 в электролите №1 качество покрытия ухудшается. Такая же зависимость наблюдается и в электролите №2. Замена борной кислоты в электролите №3 на лимонную позволяет увеличить плотность тока без ухудшения качества покрытия до 4 A/дм^2 . Это связано с тем, что лимонная кислота обладает лучшими

буферными свойствами по сравнению с борной (в интервале pH от 4 до 5,5), а так же влияет на механизм образования осадка, делая его более мелкозернистым. Однако лимонная кислота на практике применяется редко ввиду ее относительно большой стоимости, хотя экологически более безопасна. Таким образом в качестве оптимальной была выбрана плотность тока равная 2 А/дм².

3.2 Влияние перемешивания на содержание цинка, никеля и углерода в покрытии

Для оценки влияния перемешивания на содержание компонентов (цинк, никель, УМ) в покрытии были построены графики зависимостей содержания компонентов покрытия от интенсивности перемешивания (рисунок 3.2) в электролите №2. Перемешивание проводили с помощью механической мешалки. Для оценки интенсивности перемешивания, пользовались условными единицами от 0 до 6. Концентрация УМ в электролите составляла 4 г/л.

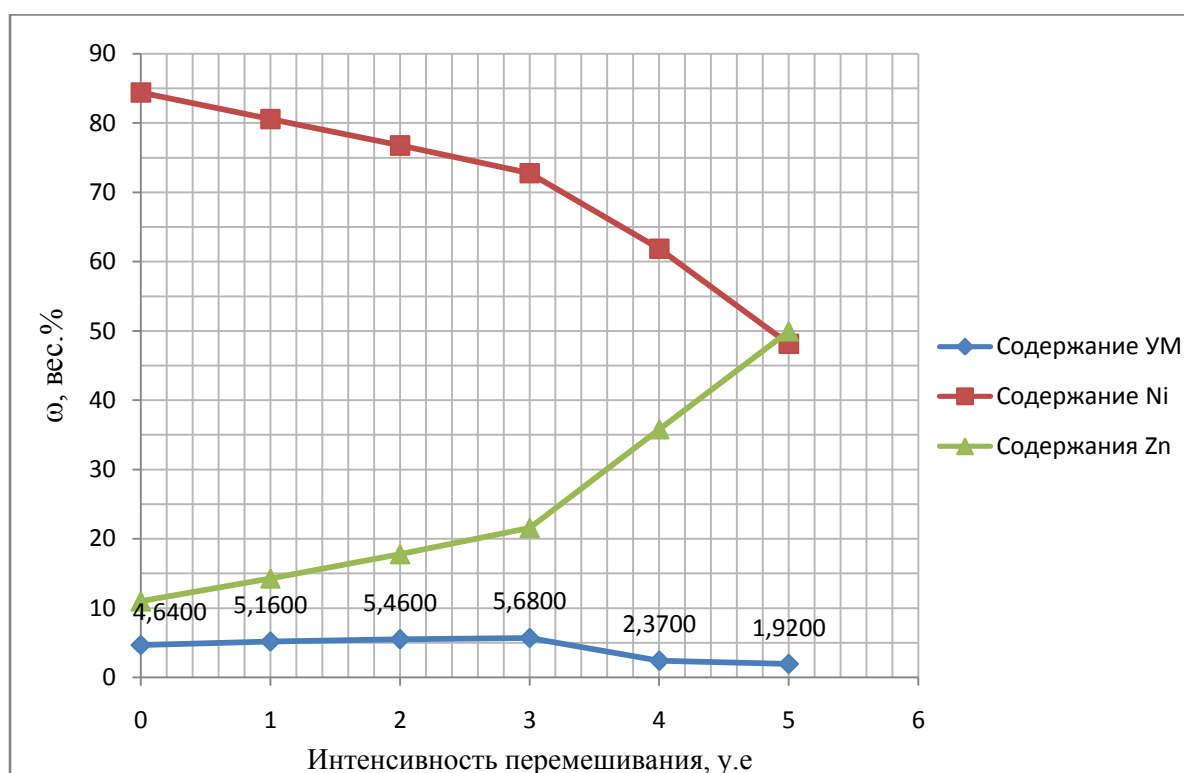


Рисунок 3.2 – Зависимость массовой доли цинка, никеля и УМ в покрытии от интенсивности перемешивания, T = 25°C, i = 2 А/дм², pH = 4,2, t = 10 мин

Из графика видно, что содержание УМ в покрытии увеличивается при увеличении интенсивности перемешивания до 3 у.е. Это связано с тем, что частицы алмаза постоянно поддерживаются во взвешенном состоянии.

Следует отметить, что при последующем увеличении интенсивности (выше 3 у.е.) содержание УМ в покрытии уменьшается, в связи с тем, что частицы алмаза

сносятся с поверхности катода потоком электролита, не успевая зарастать Zn-Ni сплавом.

Так как электроосаждение цинка происходит в диффузионном режиме, то увеличение интенсивности перемешивания приводит к увеличению его доли в сплаве, при этом увеличивается выделение водорода, который препятствует подводу частиц алмаза к поверхности катода. Данная тенденция отчетливее наблюдается при повышении интенсивности перемешивания выше 3 у.е., так же ухудшается и качество покрытия.

3.3 Влияние концентрации УМ на его содержание в покрытии

Для определения максимально возможного содержания УМ в покрытии, был построен график зависимости содержания углерода в покрытии от его концентрации в растворе (рисунок 3.3). При этом интенсивность перемешивания составляла 3 у.е.

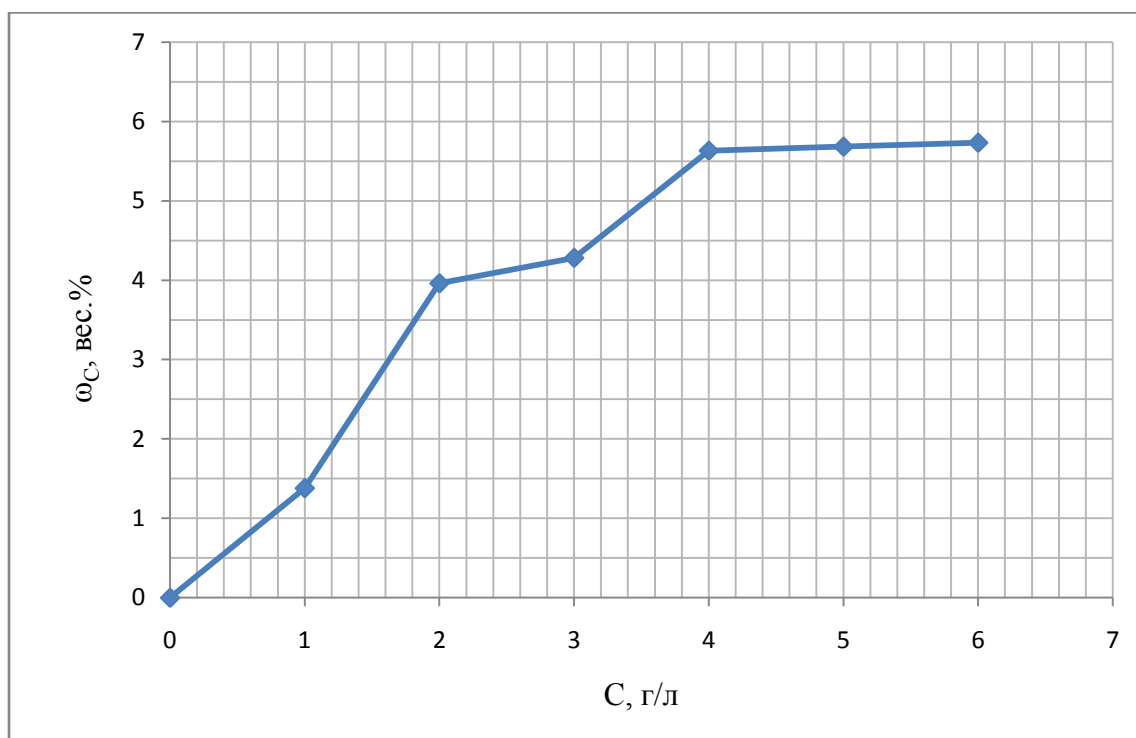


Рисунок 3.3 – Зависимость доли УМ в покрытии от его концентрации в электролите №2, $t = 10$ мин, $pH = 4,2$, $i = 2$ А/дм², $T = 25$ °С

На рисунке 3.4 представлены фотографии микрорельефа данных покрытий.

Из графика и микрофотографий видно, что при увеличении концентраций УМ от 1 до 4 г/л содержание его в сплаве резко возрастает, но последующее увеличение концентрации в электролите приводит лишь к незначительному его увеличению.

Таким образом, оптимальная концентрация УМ в электролите равна 4 г/л при интенсивности перемешивания 3 у.е. Данные значения концентрации и перемешивания применялись во всех последующих опытах.

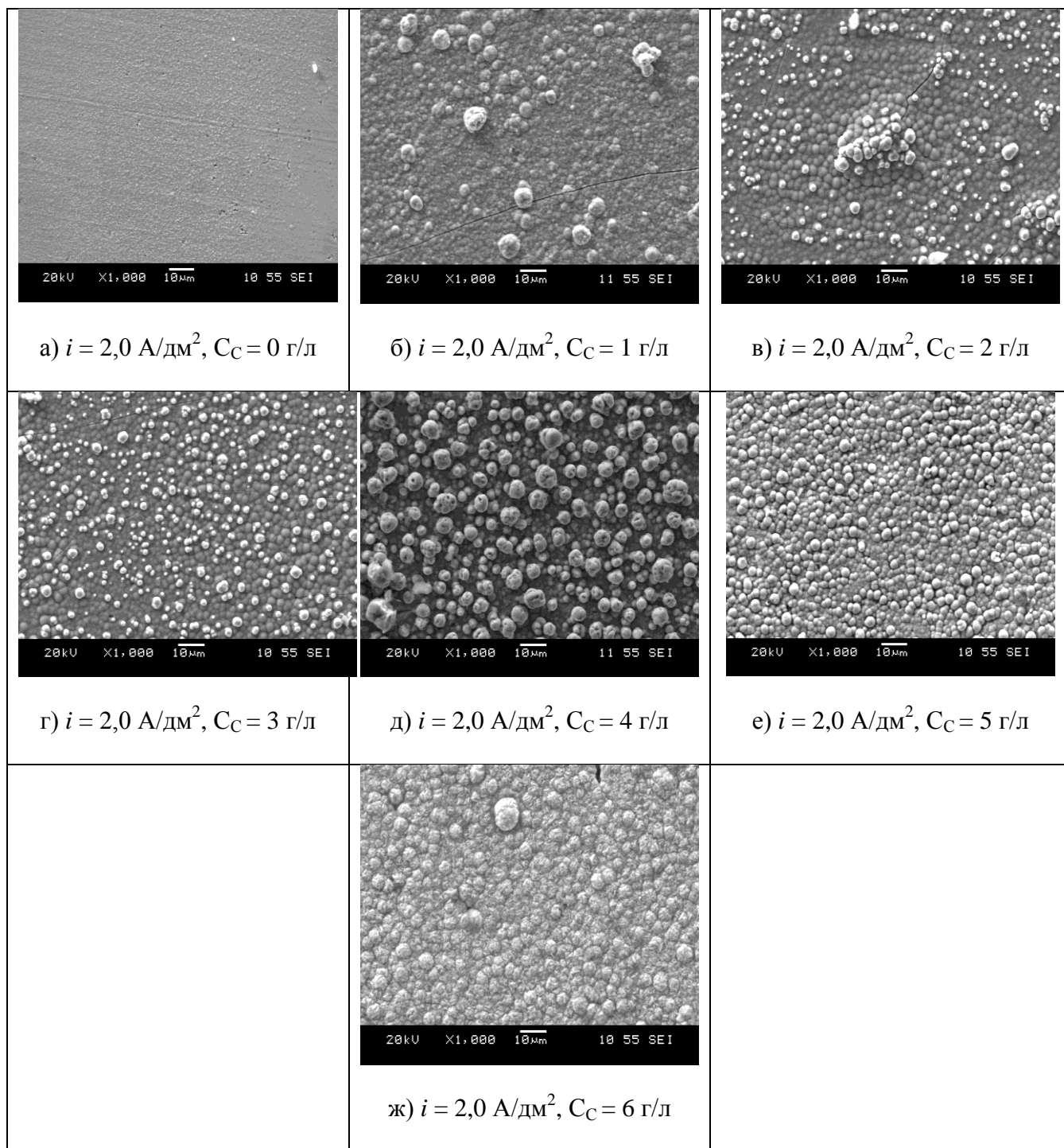


Рисунок 3.4 – Микрофотографии покрытий полученных при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ мин}$, $i = 2 \text{ A/дм}^2$, $\text{pH} = 4,2$, из электролита №1 и интенсивности перемешивания 3 у.е., $C_{\text{УМ}} = 0\text{--}6 \text{ г/л}$:

а, б, в, г, д, е, ж – поверхность электрода после электроосаждения при увеличении в $\times 1000$

3.4 Влияние температуры на свойства покрытия

На рисунке 3.5 представлены графики зависимостей выхода по току сплава от температуры электролитов. Из графиков видно, что при повышении температуры выход по току повышается практически линейно, вплоть до 65 °С, но затем падает. Так же видно, что использование лимонной кислоты вместо борной повышает выход по току в среднем на 8% вследствие снижения интенсивности выделения водорода.

Повышение выхода по току связано с тем, что при увеличении температуры увеличивается содержание никеля в сплаве (рисунок 3.6), следовательно, доля цинка уменьшается, в результате увеличивается перенапряжение водорода. Повышение доли никеля так же говорит о том, что его осаждение происходит в кинетическом или смешанном режиме.

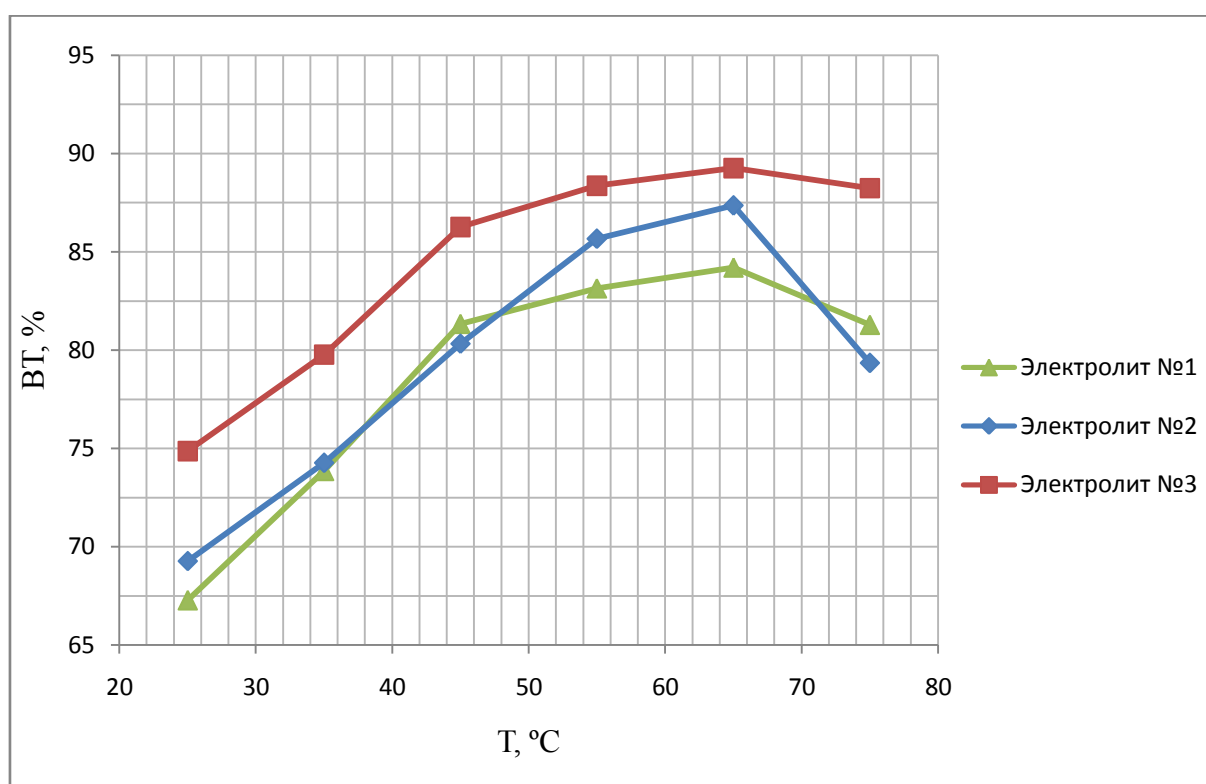


Рисунок 3.5 – Зависимость выхода по току сплава от температуры
 $t = 10$ мин, $pH = 4,2$, $i = 2$ А/дм²

Так же из графиков на рисунках 3.5, 3.6 и рисунка 3.1 следует, что наличие УМ в электролите не влияет на плотность тока, выход по току и относительное содержание компонентов в сплаве.

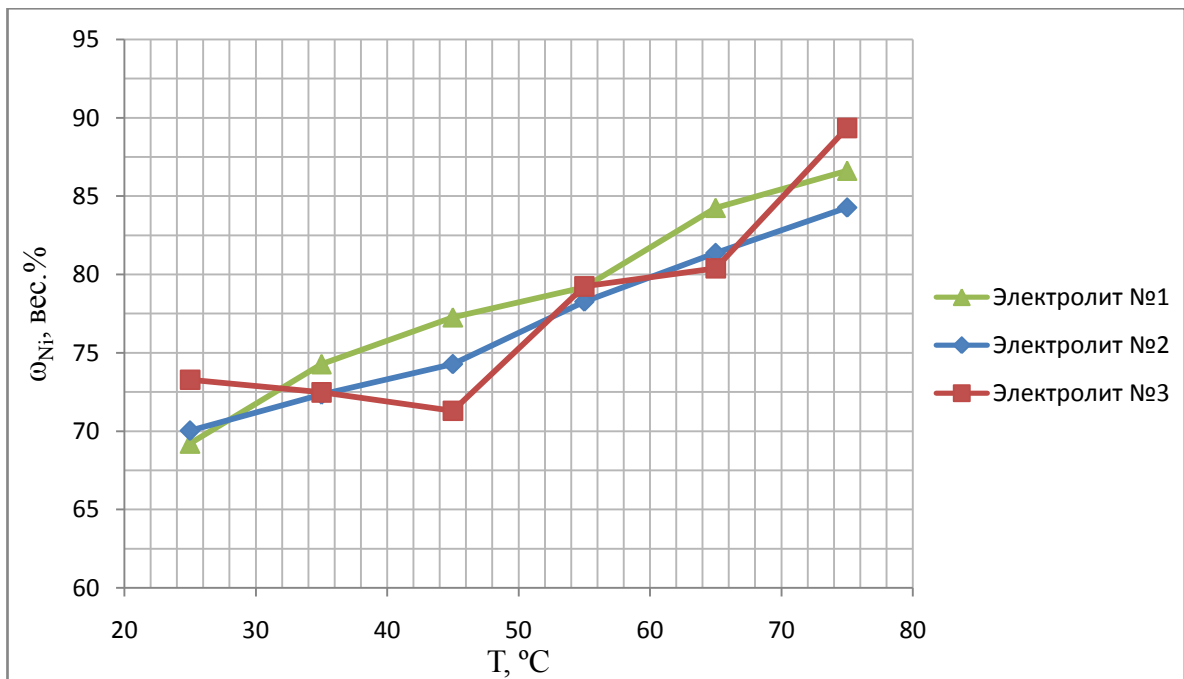


Рисунок 3.6 – Зависимость доли никеля в покрытии от температуры
 $t = 10$ мин, $pH = 4,2$, $i = 2$ А/дм²

На рисунке 3.7 представлен график зависимости содержания УМ в покрытии от температуры. Видно, что повышение температуры не оказывает значительного влияния на содержание УМ и структуру покрытия. Незначительное повышение содержание УМ связано с увеличением диффузии в электролите.

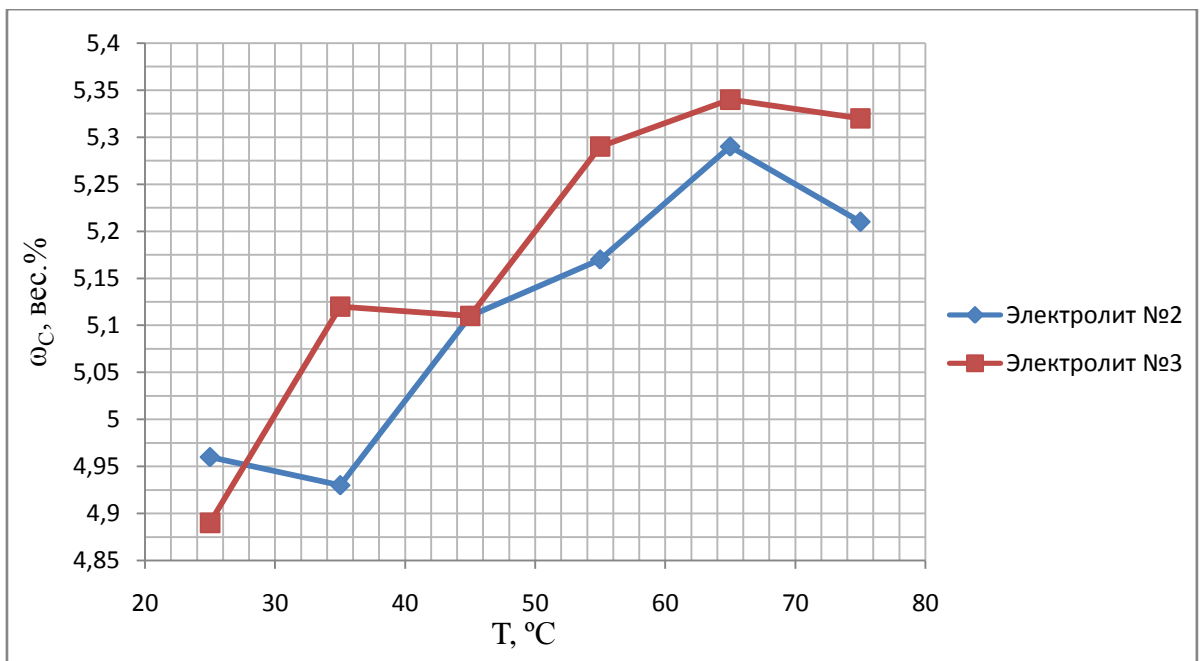


Рисунок 3.7 – Зависимость доли УМ в покрытии от температуры в электролитах №2 и №3, $t = 10$ мин, $pH = 4,2$, $i = 2$ А/дм²

Для установления лимитирующей стадии процесса осаждения никеля была рассчитана энергия активации этого процесса. Для этого экспериментальные данные представлены в виде зависимости $\ln V_{Ni} = f(1/T)$ на рисунке 3.8. Уравнение полученной прямой имеет вид $y = -0,8767x + 4,6151$, где $-0,8767$ – угловой коэффициент, который согласно уравнению Аррениуса равен $-E_a/R$. Отсюда величина энергии активации составляет $E_a = 7,29$ кДж/моль. Такое значение энергии активации характерно для смешанного режима.

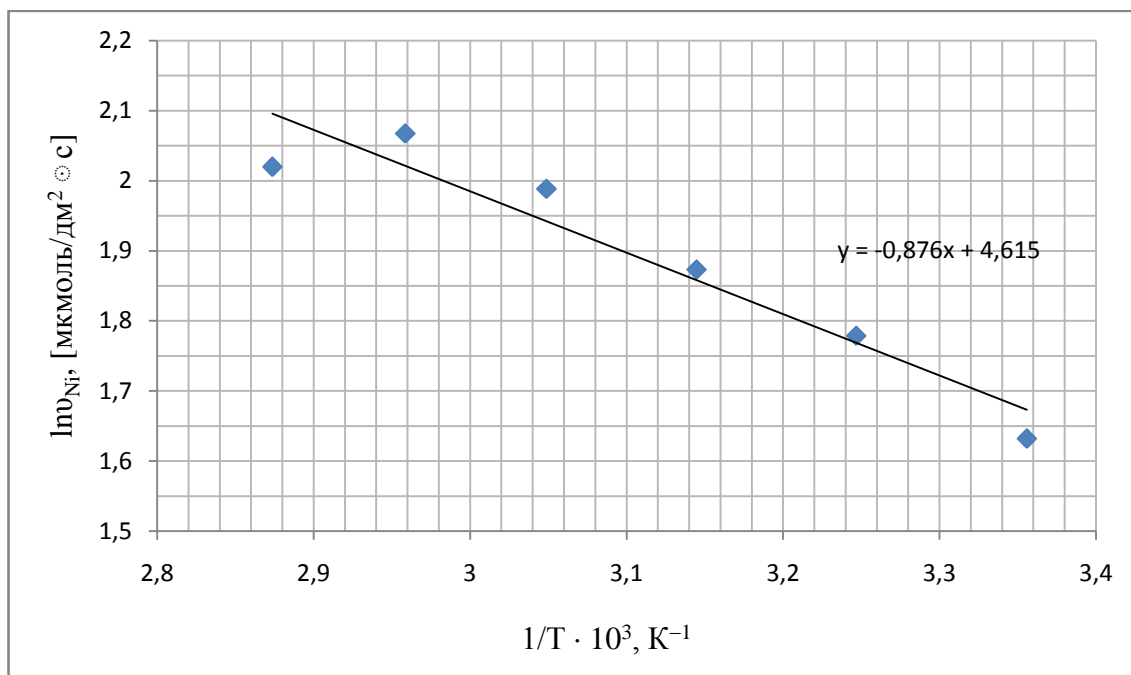


Рисунок 3.8 – График зависимости $\ln v_{Ni} = f(1/T)$ для определения энергии активации

3.5 Влияние органических добавок на свойства покрытия

Для определения влияния органических добавок на свойства покрытия использовали комплекс блескообразователей состоящий из двух компонентов, имеющих следующие торговые названия: ELPELYT CARRIER X5 и ELPELYT GS 7 BRIGHTENER HL.

ELPELYT CARRIER X5 – относится к блескообразователям 1-го и может вводиться в электролит в больших количествах, так как не оказывает значительного влияния на катодную поляризацию, а так же отрицательного влияния на пластичность покрытия и прочность сцепления его с основой.

Данная добавка отвечает за пластичность осадков и способна изменять внутренние напряжения покрытия от сжатия до растяжения. Однако она не дает значительного блеска покрытия. В ее состав входит сахарин, а так же его производные.

ELPELYT GS 7 BRIGHTENER HL – представляет собой блескообразователь 2-го класса, состоящий преимущественно из производных 1,4-бутиндиола.

Данный блескообразователь вводят в электролит в небольших количествах: они обуславливают получение блестящих, хорошо выровненных, но сильно напряженных (эффект сжатия) и хрупких осадков. Блескообразователи второго класса достаточно эффективны при применении их в комбинации с блескообразователями первого класса.

Так как ELPELYT CARRIER X5 не оказывает значительного эффекта на свойства покрытия, его концентрация была выбрана согласно инструкции по использованию данного комплекса (ELPELYT GS 7) и составила 10 мл/л. Концентрацию же ELPELYT GS 7 BRIGHTENER HL варьировали в интервале от 0 до 0,6 мл/л.

На рисунке 3.9 представлен график зависимости содержания алмаза в покрытии от концентрации ELPELYT GS 7 BRIGHTENER HL.

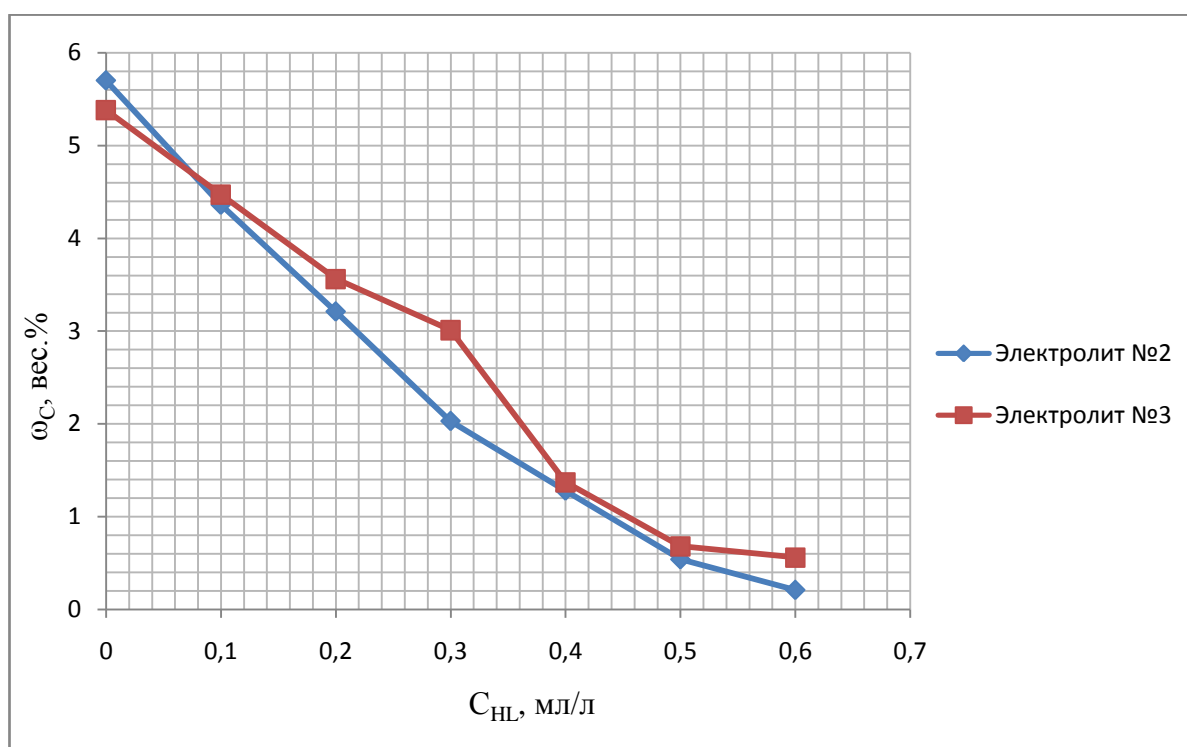


Рисунок 3.9 – Зависимость доли УМ в покрытии от концентрации ELPELYT GS 7 BRIGHTENER HL в электролитах №2 и №3, $t = 10$ мин, $pH = 4,2$, $i = 2$ А/дм², $T = 25$ °С, $C_{X5} = 10$ мл/л

Из графика на рисунке 3.9 видно, что при увеличении концентрации ELPELYT GS 7 BRIGHTENER HL содержание углерода в покрытии уменьшается. При этом выход по току увеличивается (рисунок 3.10), так же увеличивается и блеск покрытия (рисунок 3.11)

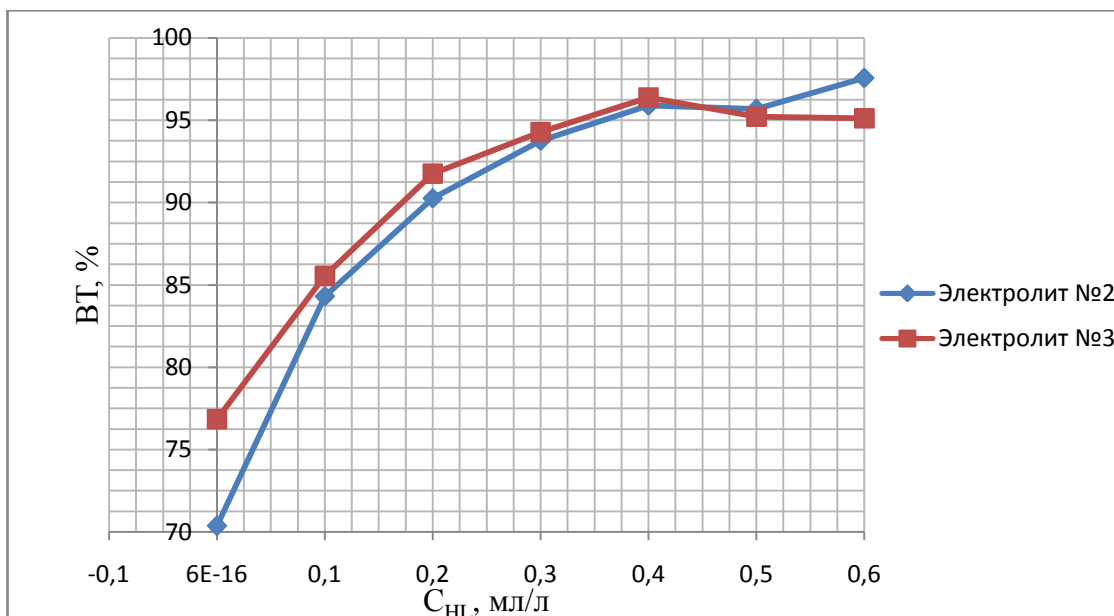


Рисунок 3.10 – График зависимости выхода по току сплава от концентрации ELPELYT GS 7 BRIGHTENER HL, $t = 10$ мин, $pH = 4,2$, $i = 2$ А/дм², $T = 25$ °С, $C_{X5} = 10$ мл/л

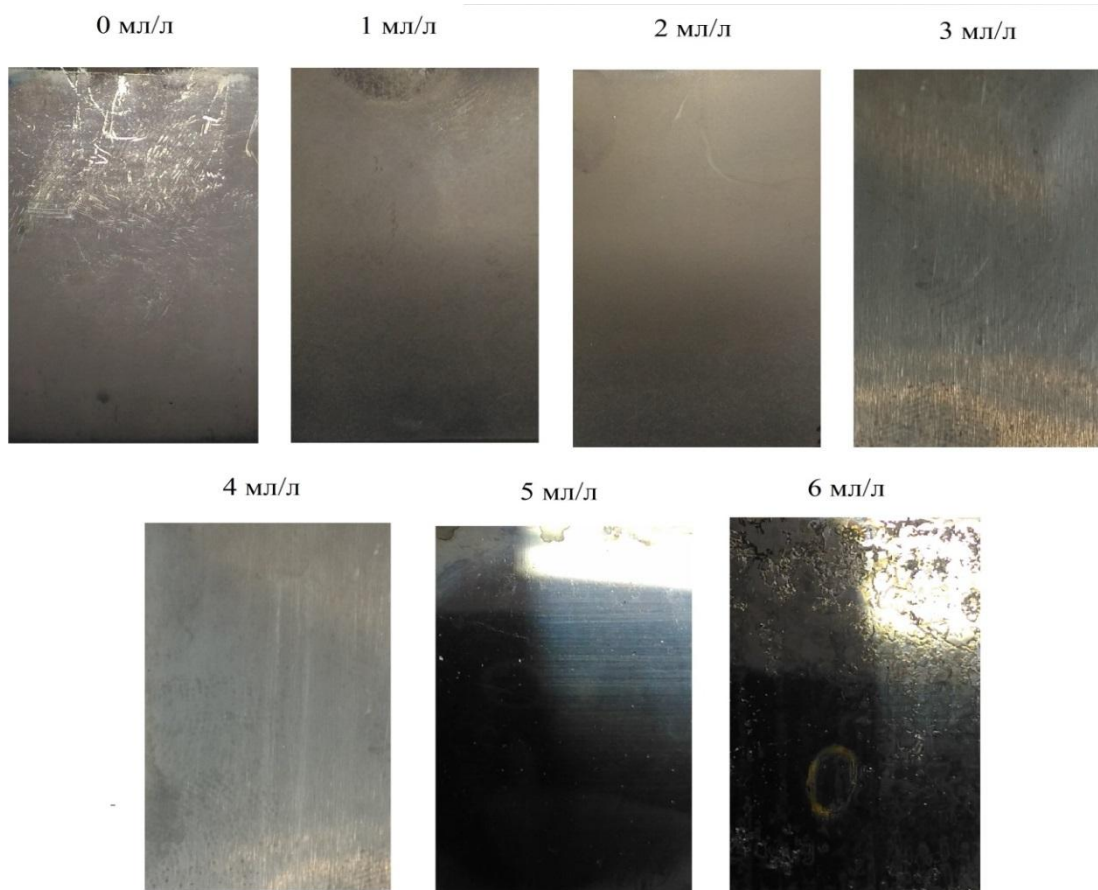


Рисунок 3.11 – Фотографии образцов, полученных из электролита №2 при добавлении различного количества ELPELYT GS 7 BRIGHTENER HL

Данные зависимости могут быть объяснены лишь тем, что компоненты ELPELYT GS 7 BRIGHTENER HL адсорбируясь на поверхности катода препятствуют осаждению частиц алмаза. Так же данная добавка обладает высокой выравнивающей способностью, что согласно литературным данным препятствует осаждению УМ. Стоит так же отметить, что при превышении концентрации ELPELYT GS 7 BRIGHTENER HL выше 4 мл/л покрытие становится сильно хрупким и растрескивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Были исследованы возможные пределы плотности тока, позволяющие получать качественное покрытие. Максимально допустимое значение составило 2 А/дм^2 для электролитов с борной кислотой и 4 А/дм^2 для электролитов с лимонной кислотой.

2. Изучено влияние перемешивания на содержание УМ в покрытии. Показано, что максимальное содержание УМ в покрытии достигается лишь при средней интенсивности перемешивания (3 у.е.) составляет 5,68 вес.%.

3. Определена концентрация УМ в электролите, позволяющая получать максимальное количество УМ в покрытии. Данная величина составила 4 г/л.

4. Показано, что температура практически не влияет на содержание УМ в покрытии, но влияет на выход по току и содержание никеля в сплаве, увеличивая их.

5. Выявлено, что наличие УМ в электролите не влияет на плотность тока, выход по току и относительное содержание компонентов в сплаве.

6. Рассчитана энергия активации осаждения никеля (7,29 кДж/моль) и определены лимитирующие стадии процессов. Выяснено, что цинк осаждается в диффузионном режиме, а никель в смешанном.

7. Определено влияние органических добавок на свойства покрытия. Показано что увеличение концентрации блескообразователя 2-го рода приводит к уменьшению УМ в покрытии. При этом повышается выход по току сплава и увеличивается блеск покрытия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Hansen, P.L. The microstructure of electrodeposited Zn–Ni coating / P.L. Hansen, C.Q. Jessen // *Scr. met.* – 1989. – V. 23. – P. 1387–1390.
- 2 Бек, М.А. Химия равновесий реакций комплексообразования / М.А. Бек. – М.: Мир, 1973. – 359 с.
- 3 Лошкарев, Ю.М. Повышение коррозионной стойкости покрытий из щелочных электролитов путем электрохимического легирования / Ю.М. Лошкарев, В.И. Коробов, В.В. Трофименко, Ф.И. Чмиленко // *Защита металлов.* – 1994. – Т.30, № 1. – С. 79–84.
- 4 Магомедова, Э.А. Электроосаждение сплава цинк-никель из аммиохлоридных электролитов: дис. ... канд. техн. наук / Э.А. Магомедова. – Пенза, 2002. – 155 с.
- 5 Fratesi, R. Electrodeposition of zinc alloys in chloride baths containing cobalt ions / R. Fratesi, G. Roventi // *Mater. Chem. and Phys.* – 1989. – N 5 – P. 529–540.
- 6 Кудрявцев В.Н. Рассеивающая способность слабокислого электролита для осаждения блестящих покрытий цинк-кобальт / В.Н. Кудрявцев, К.С. Педан, В.И. Ануфриева // *Защита металлов.* – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 474–476.
- 7 Ваграмян, А.Т. Электроосаждение металлов. / А.Т. Ваграмян. – М.: АН СССР, 1950. – 194 с.
- 8 Hayashi, K. Zn-Ni alloys / K. Hayashi, Y. Ifo, C. Kato, Y. Miyoshi // *J. Iron and Steel Inst. Jap.* – 1990. – N 9 – P. 1496–1503.
- 9 Васько, А.Т. Исследование кислотности приэлектродного слоя в процессе осаждения вольфрама совместно с никелем / В.Н. Белинский, А.Т. Васько // *Электрохимия.* – 1968. – Т. 4, № 5. – С. 558–560.
- 10 Brenner, A. Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice / A. Brenner // New York and London: Academic Press inc. – 1963. – V. I & II. – P. 267–407.
- 11 Landolt, D. Electrodeposition Science and Technology in the Last Quarter of Twentieth Century / D. Landolt // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – V. 149. (3). – P. 286–297.
- 12 Zech, N. Anomalous Codeposition of Iron Group Metals. I. Experimental Results / N. Zech, E. Podlaha, D. Landolt // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – V. 146. (8). – P. 2886–2891.
- 13 Zech, N. Anomalous Codeposition of Iron Group Metals. II. Experimental Results / N. Zech, E. Podlaha, D. Landolt // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – V. 146. (8). – P. 2892–2900.
- 14 Podlaha, E. Induced Codeposition. I. An Experimental Investigation of Ni-Mo Alloys / D. Landolt, E. Podlaha // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – V. 143. (3). – P. 885–892.
- 15 Podlaha, E. Induced Codeposition. II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys / E. Podlaha, D. Landolt // *J. Electrochem. Soc.* – 1996. – V. 143. – P. 893–899.
- 16 Younes, O. Electroplating of Amorphous Thin Films of Tungsten/Nickel alloys / O. Younes // *Langmuir* V. 17. Soc. – 2001. – P. 8270–8275.

- 17 Younes-Metzler O. Electroplating of Ni/W alloys. / O. Younes-Metzler, E. Gileadi // J. Electrochem. Soc. – 2002. – V. 149. (2). – P. 100–111.
- 18 Белевский, С.С. Индуцированное соосаждение нанокристаллических Co-W покрытий и их механические свойства: дис. ... канд. техн. наук / С.С. Белевский. – М., 2012. – 160 с.
- 19 Гаевская, Т.В. Электрохимически осажденные сплавы цинк-никель / Т.В. Гаевская, Т.В. Бык, Л.С. Цыбульская // Журнал прикладной химии. – 2003. – Вып. 10. – С. 1625–1630.
- 20 Григорян, Н.С. Взаимное влияние компонентов в процессе электроосаждения сплава цинк-никель / Н.С. Григорян // Защита металлов. – 1989. – № 2. – С. 288–290.
- 21 Харламов, В.И. К вопросу об аномальном осаждении сплава цинк-никель из сульфатно-хлоридных электролитов / В.И. Харламов, А.А. Вакка, Т.Л. Азарченко, Т.А. Ваграмян // Электрохимия. – 1991. – № 8. – С. 1062–1065.
- 22 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: Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. – 56 с.
- 23 Кудрявцев, Н.Т. Электроосаждение сплава цинк-никель / Н.Т. Кудрявцев – М.: Машиностроение, 1970. – 216 с.
- 24 Попович, В.А. Скоростные нецианистые электролиты для коррозионно-стойких цинк-никелевых покрытий / В. А. Попович // Защита металлов. – 1981. – № 2 – С. 223–226.
- 25 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.
- 26 Наливайко, Е.В. Закономерности электрохимического соосаждения цинка и никеля в сплав в хлораммонийных электролитах и технологические рекомендации.: дис. ... кан. техн. наук / Е.В. Наливайко.– Новочеркасск, 2012. – 170 с.
- 27 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.
- 28 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.
- 29 Изгарышев, Н.А. Курс теоретической электрохимии / Н.А. Изгарышев, С.В. Горбачев. – М. – Л.: ГНТИХЛ, 1951. – 504 с.
- 30 Ваграмян, Т.А. Некоторые особенности электроосаждения сплава цинк-никель из простого электролита / Т.А. Ваграмян, Н.С. Григорян // 31 Intern. Wiss. Koll. T H. limenau. – 1986. – P. 205–207.
- 31 Белеванцев, В.И. Исследование сложных равновесий в растворе / В.И. Белеванцев, Б.И. Пищевицкий. – Новосибирск: Наука, 1978. – 256 с.

32 Кудрявцев, Н.Т. Электролитическое покрытие металлами / Н.Т Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.

33 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.

34 Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3. Кн. I – 872 с.

35 Мухина, З.С. Методы анализа металлов и сплавов / под ред. З.С. Мухиной. – М.: Гос. изд. оборонной промышленности, 1959. – 528 с.

ABSTRACT

Gabidulin V.V. The study of electrodeposition of Zn-Ni alloys – Chelyabinsk: SUSU, Chem-441, 2018. – 82 p., 63 fig., 14 table, 35 references, 3 app.

Zinc, nickel, electrodeposition, surface microrelief, electrolyte, porosity.

The object of the study is zinc-nickel coatings deposited from weakly acidic chloride electrolytes.

The purpose of the work is the study of factors affecting the deposition conditions and the coating properties.

In order to achieve the research aim the following objectives have been met:

- the literary review has been compiled on the studied subject;
- has been conducted experiments on the electrodeposition of zinc-nickel alloys;
- the influence of various factors on the electrodeposition of alloys has been studied;
- we studied the gross and phase composition, surfaces microrelief, grain size and deposition rate of alloys.

The data can be used in electroplating to produce quality coatings.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Контроль состава цинк-никелевых электролитов

Таблица А.1 – Определение содержания цинка и никеля в электролите №1 следующего состава, г/л: 2,45 $ZnCl_2$ + 24,71 $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$ + 49,51 $[NiSO_4 \cdot 7H_2O]$ методом комплексонометрического титрования.

Электролит №1	Комплексонометрический анализ,		
	C_{Ni+Zn} , г/л	C_{Zn} , г/л	C_{Ni} , г/л
До осаждения	81,35	2,93	78,42
После 15 осаждений	79,50	2,76	76,74

Таблица А.2 – Определение содержания цинка и никеля в электролите №2 следующего состава, г/л: 2,45 $ZnCl_2$ + 24,71 $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$ + 49,51 $[NiSO_4 \cdot 7H_2O]$ методом комплексонометрического титрования.

Электролит №2	Комплексонометрический анализ,		
	C_{Ni+Zn} , г/л	C_{Zn} , г/л	C_{Ni} , г/л
До осаждения	73,28	2,15	71,13
После 15 осаждений	70,15	1,98	68,17

Таблица А.3 – Определение содержания цинка и никеля в электролите №3 следующего состава, г/л: 2,45 $ZnCl_2$ + 24,71 $[NiCl_2 \cdot 6H_2O]$ + 49,51 $[NiSO_4 \cdot 7H_2O]$ методом комплексонометрического титрования.

Электролит №3	Комплексонометрический анализ,		
	C_{Ni+Zn} , г/л	C_{Zn} , г/л	C_{Ni} , г/л
До осаждения	75,08	2,56	72,52
После 15 осаждений	72,15	2,38	69,77

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Результаты опытов

Опыт №1

Таблица Б.1 – Осаждение покрытия из электролита №2 при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ мин}$, $i = 2 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,2$, $C_{\text{УМ}} = 4 \text{ г/л}$, интенсивность перемешивания от 0 до 5 у.е.

Номер образца	№1	№2	№3	№4	№5	№ 6
Площадь S , дм^2	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Интенсивность перемешивания, у.е.	0	1	2	3	4	5
Сила тока I , А	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Масса до осаждения m_1 , Г	4,7648	4,3874	4,5934	4,2947	4,5463	4,4263
Масса после осаждения $m_2 - m_3$, Г	4,8892	4,5077	4,7052	4,3984	4,6399	4,5081
Масса углерода m_3 , Г	0,0058	0,0062	0,0061	0,0059	0,0022	0,0016
Δm , Г	0,1244	0,1203	0,1118	0,1037	0,0936	0,0818
Выход по току ВТ, %	95,38	89,86	81,84	75,74	66,23	57,40
Расчетная толщина покрытия $\delta_{\text{расч}}$, мкм	4,1512	3,9735	3,7165	3,5305	3,2364	2,8592
Содержание никеля в сплаве ω_{Ni} , масс. %	84,40	80,58	76,75	72,75	61,84	49,94
Содержание цинка в сплаве ω_{Zn} , масс. %	15,60	19,42	23,25	27,25	38,16	50,06

Продолжение приложения Б

Продолжение таблицы Б.1

Содержание углерода в покрытии ω_C , масс.%	4,64	5,16	5,46	5,68	2,37	1,92
Скорость осаждения никеля v , мкмоль/дм ² · с	8,5188	7,8651	6,9620	6,1210	4,6963	3,3145
Скорость осаждения цинка v , мкмоль/дм ² · с	1,4134	1,7015	1,8932	2,0581	2,6014	2,9824

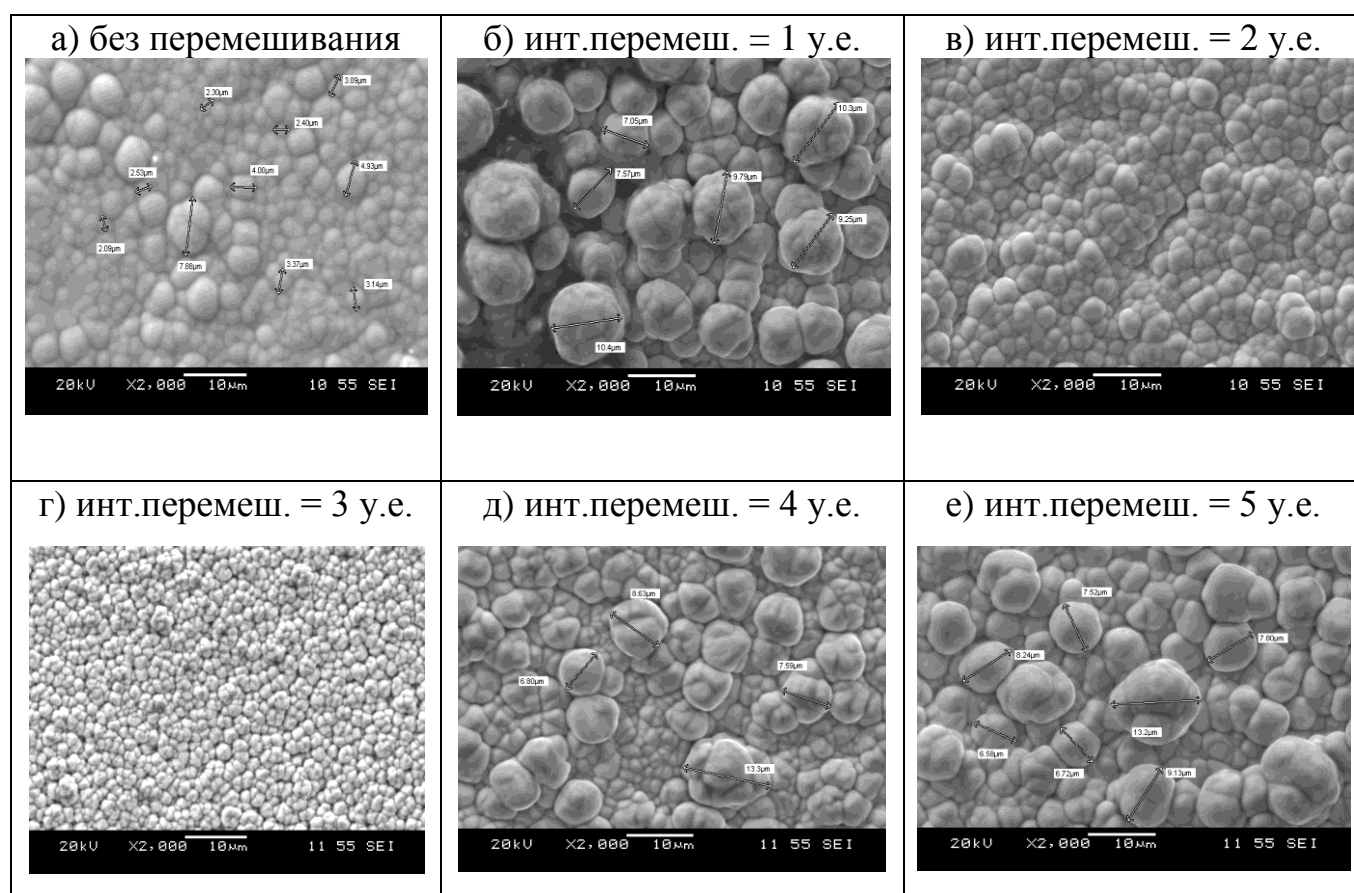


Рисунок Б.1 – Микрофотографии покрытий полученных при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10$ мин, $i = 2 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,2$, $C_{\text{УМ}} = 4 \text{ г/л}$, электролит №2 интенсивность перемешивания 0–5 у.е.:

а, б, в, г, д, е – поверхность электрода после электроосаждения при увеличении в $\times 2000$

Продолжение приложения Б

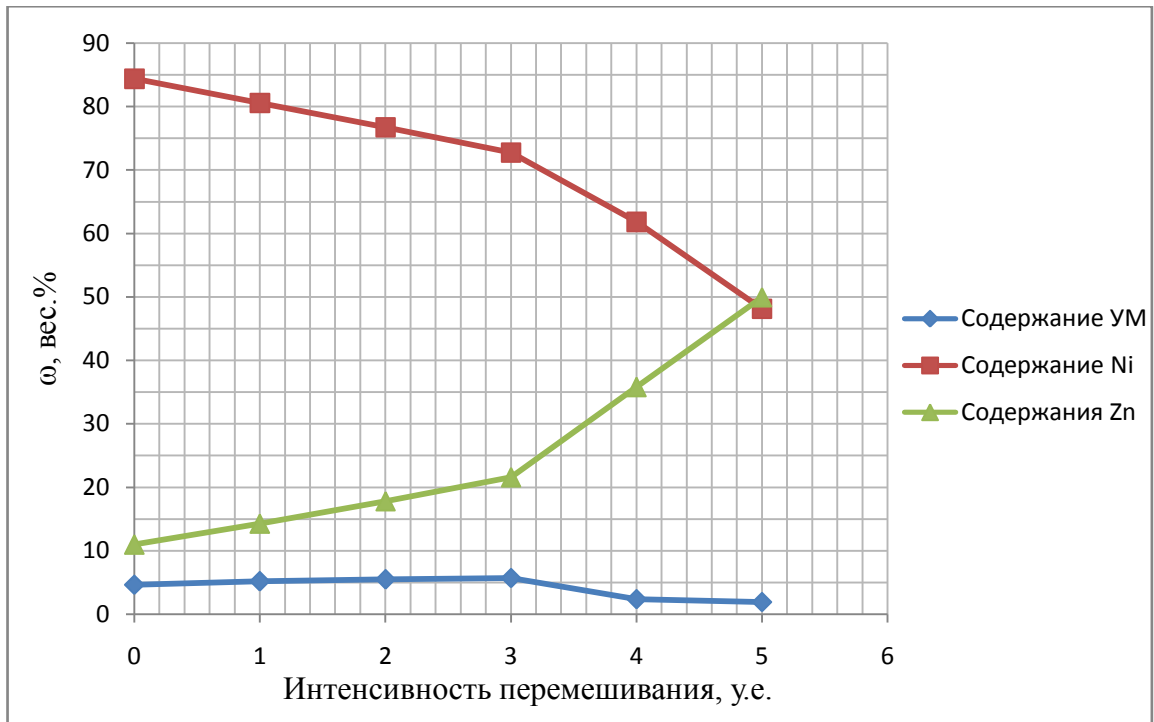


Рисунок Б.2 – Зависимость доли компонентов в покрытии от интенсивности перемешивания в электролите №2 при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$, $i = 2\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,2$, $C_{\text{УМ}} = 4\text{ г/л}$

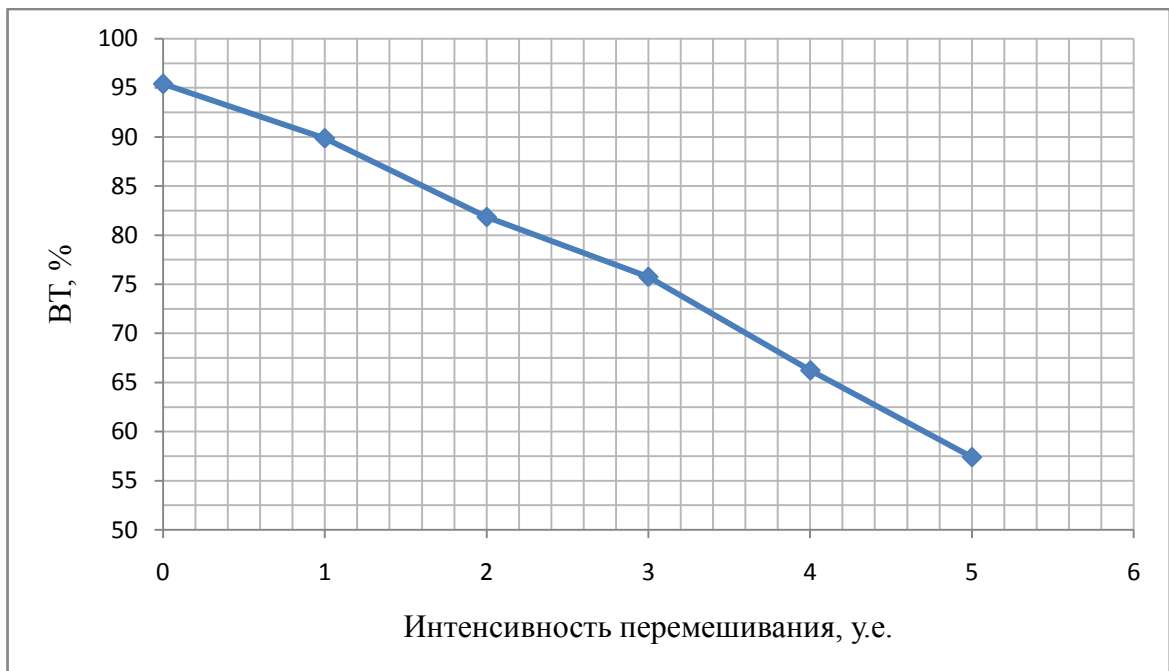


Рисунок Б.3 – Зависимость выхода по току сплава от интенсивности перемешивания в электролите №2 при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$, $i = 2\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,2$, $C_{\text{УМ}} = 4\text{ г/л}$

Продолжение приложения Б

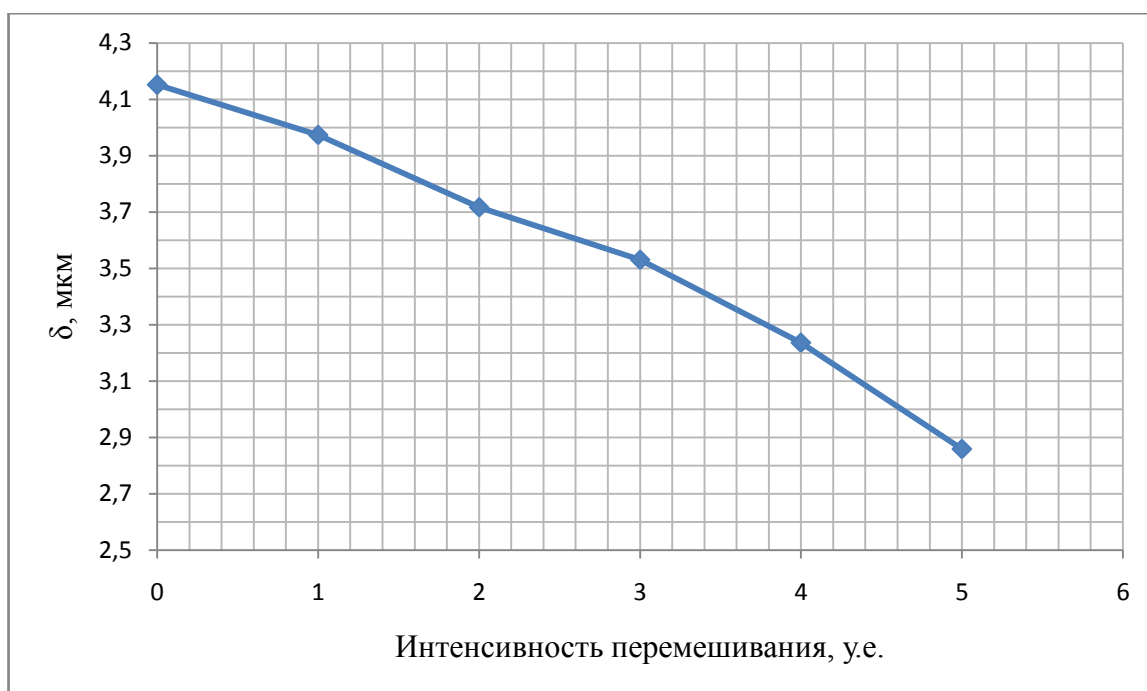


Рисунок Б.4 – Зависимость толщины сплава от интенсивности перемешивания в электролите №2 при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$, $i = 2\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,2$, $C_{\text{УМ}} = 4\text{ г/л}$

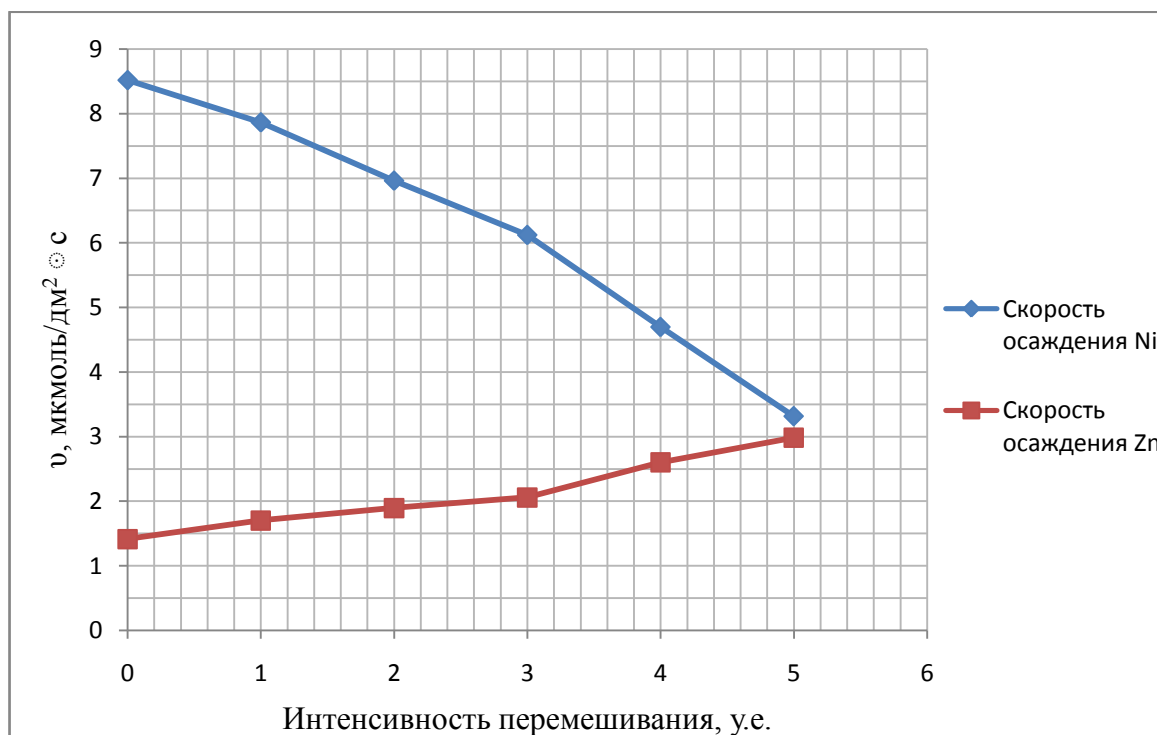


Рисунок Б.5 – Зависимость скоростей осаждения компонентов сплава от интенсивности перемешивания в электролите №2 при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$, $i = 2\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,2$, $C_{\text{УМ}} = 4\text{ г/л}$

Продолжение приложения Б

Опыт №2

Таблица Б.2 – Осаждение покрытия из электролита №1 при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ мин}$, $i = 2\text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,2$, интенсивности перемешивания 3 у.е. $C_{\text{УМ}} = 0\text{--}6\text{ г/л}$

Номер образца	№1	№2	№3	№4	№5	№ 6	№7
Площадь S , дм^2	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Концентрация УМ, г/л	0	1	2	3	4	5	6
Сила тока I , А	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Масса до осаждения m_1 , Г	4,1683	4,8463	4,1129	4,4702	4,0937	4,6457	4,7265
Масса после осаждения $m_2 - m_3$, Г	4,2631	4,9453	4,2125	4,5722	4,1897	4,7437	4,8300
Масса углерода m_3 , Г	0	0,0013	0,0039	0,0044	0,0054	0,0060	0,0059
Δm , Г	0,0948	0,099	0,0996	0,102	0,0960	0,0968	0,1035
Выход по току ВТ, %	73,02	75,95	76,11	77,61	72,21	72,78	76,87
Расчетная толщина покрытия $\delta_{\text{расч}}$, мкм	3,1604	3,3305	3,3810	3,4950	3,3728	3,7343	3,2618
Содержание никеля в сплаве ω_{Ni} , масс. %	73,18	75,28	71,96	70,12	70,95	59,64	73,88
Содержание цинка в сплаве ω_{Zn} , масс. %	26,82	24,72	28,04	29,88	29,05	40,36	26,22

Продолжение приложения Б

Продолжение таблицы Б.2

Содержание углерода в покрытии ω_C , масс. %	0	1,38	3,96	4,28	5,63	5,68	5,73
Скорость осаждения никеля v , мкмоль/дм ² · с	5,6288	6,0468	5,8152	5,8030	5,5263	5,0083	5,3978
Скорость осаждения цинка v , мкмоль/дм ² · с	1,8518	1,7824	2,0341	2,2198	2,0312	3,0424	1,9671

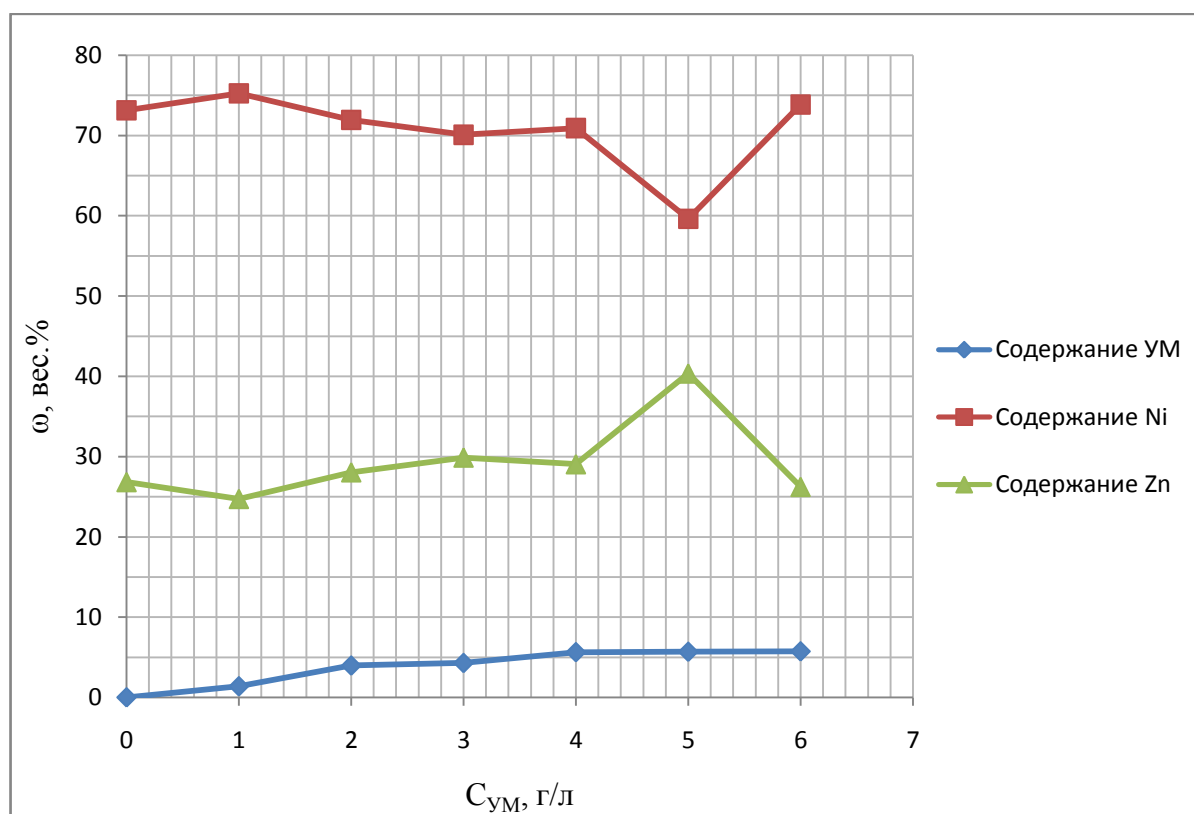


Рисунок Б.6 – Зависимость доли компонентов в покрытии от концентрации УМ в электролите №1 при T = 25 °С, t = 10 мин, i = 2 А/дм², рН = 4,2, интенсивности перемешивания 3 у.е.

Продолжение приложения Б

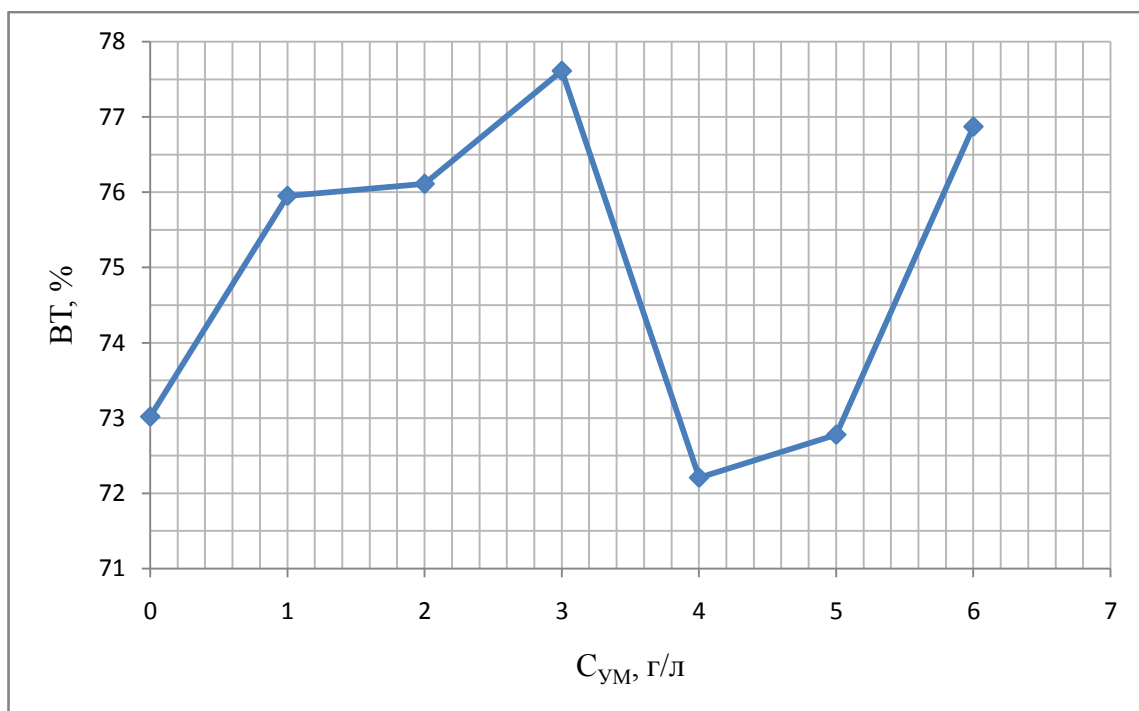


Рисунок Б.7 – Зависимость выхода по току сплава от концентрации УМ в электролите №1 при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ мин}$, $i = 2 \text{ А/дм}^2$, $pH = 4,2$, интенсивности перемешивания 3 у.е.

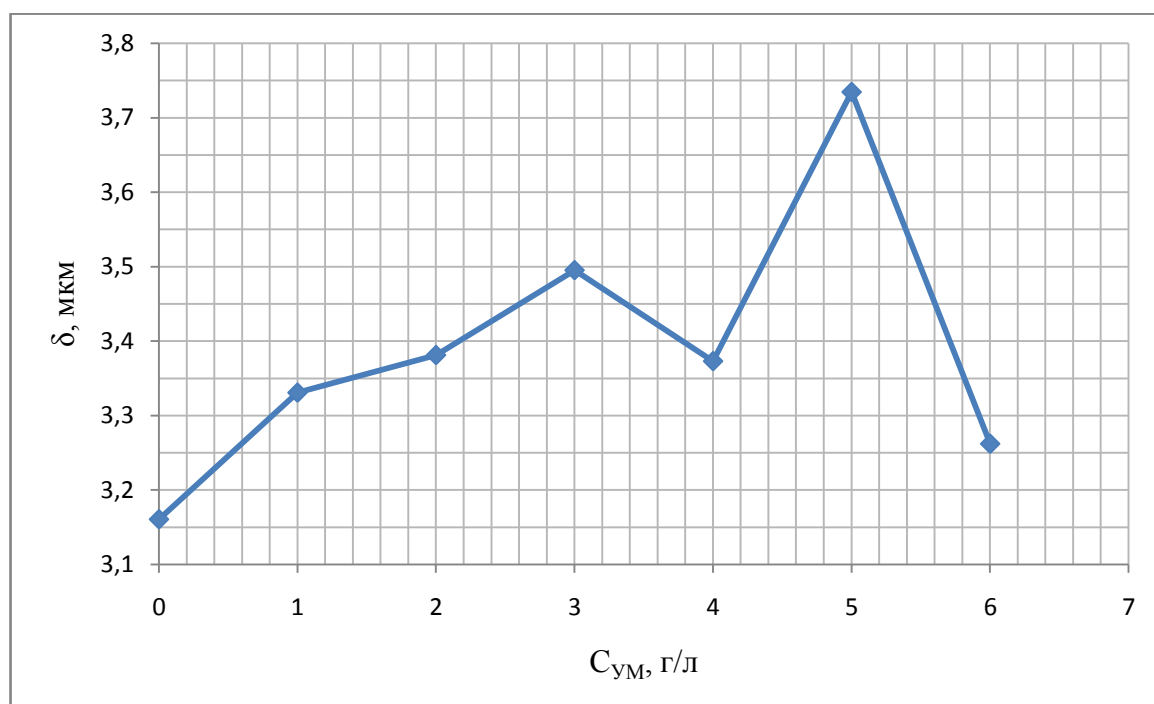


Рисунок Б.8 – Зависимость толщины сплава от концентрации УМ в электролите №1 при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ мин}$, $i = 2 \text{ А/дм}^2$, $pH = 4,2$, интенсивности перемешивания 3 у.е.

Продолжение приложения Б

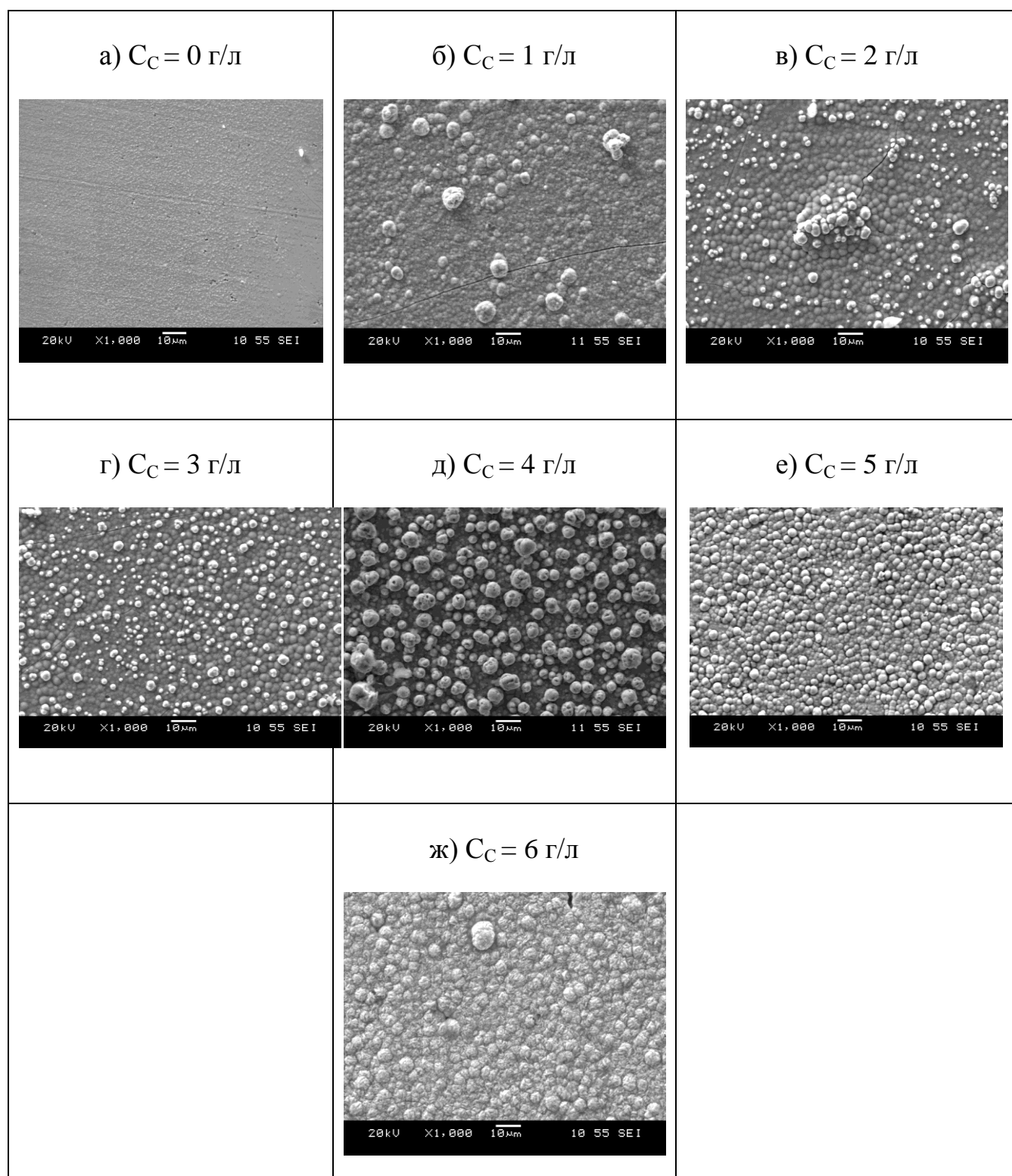


Рисунок Б.9 – Микрофотографии покрытий полученных при $T = 25$ °С, $t = 10$ мин, $i = 2$ А/дм², рН = 4,2, из электролита №1 и интенсивности перемешивания 3 у.е., $C_{УМ} = 0-6$ г/л:

а, б, в, г, д, е, ж – поверхность электрода после электроосаждения при увеличении в $\times 1000$

Продолжение приложения Б

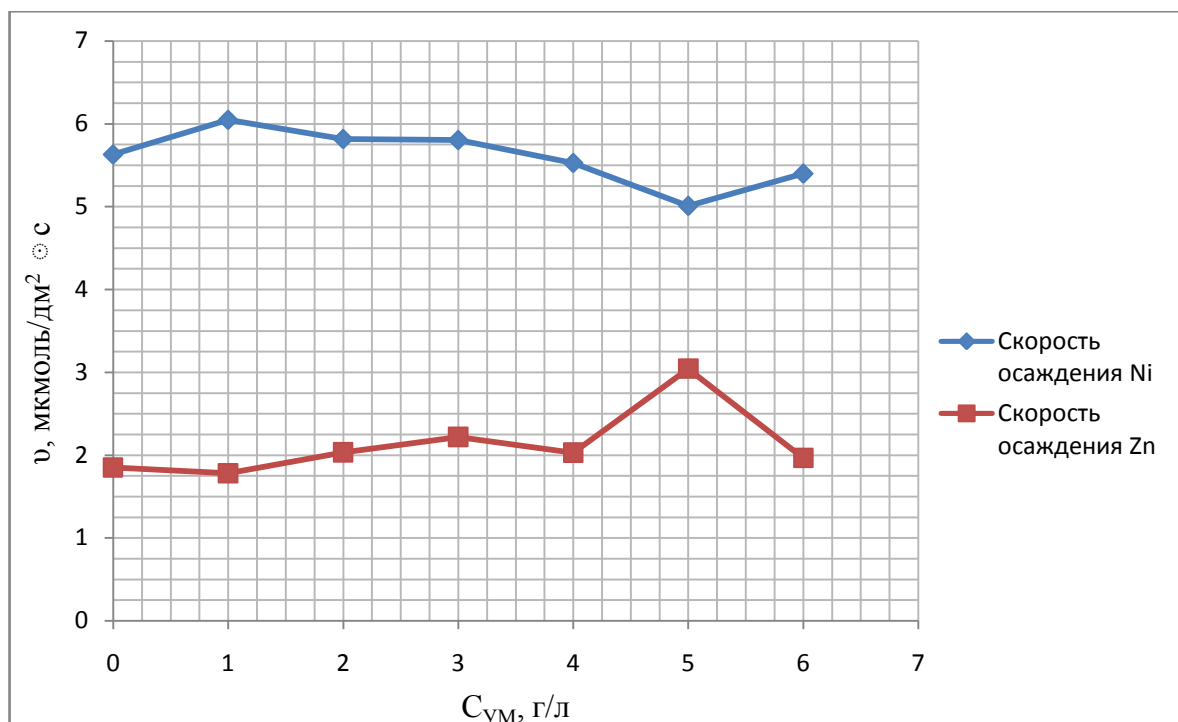


Рисунок Б.10 – Зависимость скоростей осаждения компонентов сплава от концентрации УМ в электролите №1 при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ мин}$, $i = 2 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,2$ и интенсивности перемешивания 3 у.е.

Опыт №3

Таблица Б.3 – Осаждение покрытия из электролита №1 при интенсивности перемешивания 3 у.е., $t = 10 \text{ мин}$, $i = 2 \text{ А/дм}^2$, $\text{pH} = 4,2$, $T = 25\text{--}75 \text{ }^\circ\text{C}$

Номер образца	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Площадь S , дм^2	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Температура T , $^\circ\text{C}$	25	35	45	55	65	75
Сила тока I , А	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Масса до осаждения m_1 , Г	4,3753	4,1845	4,5592	4,4755	4,1354	4,2831
Масса после осаждения m_2 , Г	4,4703	4,2834	4,6602	4,5793	4,2396	4,4038
Δm , Г	0,095	0,0989	0,101	0,1038	0,1042	0,1207

Продолжение приложения Б

Продолжение таблицы Б.3

Выход по току ВТ, %	67,28	73,86	81,34	83,15	84,21	81,30
Расчетная толщина покрытия $\delta_{\text{расч}}$, мкм	3,2819	3,3767	3,4244	3,5035	3,4750	4,0024
Содержание никеля в сплаве ω_{Ni} , масс.%	69,21	74,28	77,27	79,18	84,25	86,63
Содержание цинка в сплаве ω_{Zn} , масс.%	30,79	25,72	22,73	20,82	15,75	13,37
Скорость осаждения никеля v , мкмоль/дм ² · с	5,3346	5,9605	6,3321	6,6685	7,1228	8,4838
Скорость осаждения цинка v , мкмоль/дм ² · с	2,1304	1,8526	1,6720	1,5740	1,1953	1,1753

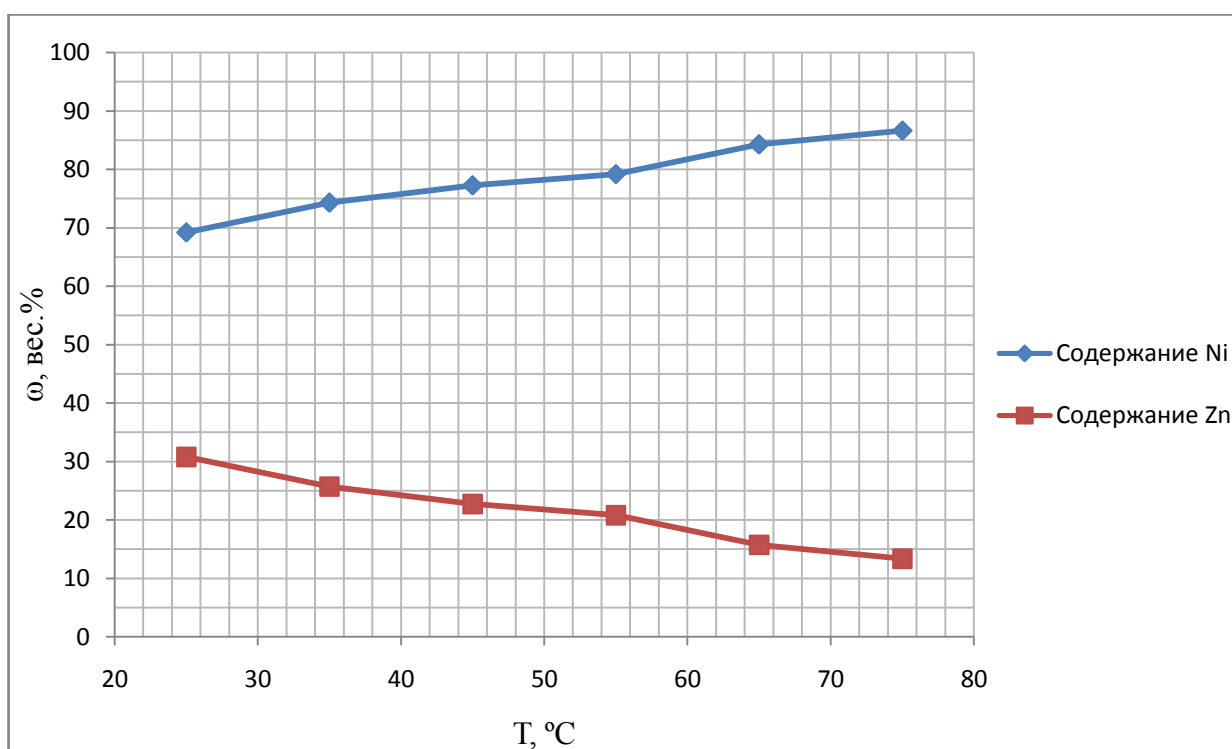


Рисунок Б.11 – Зависимость доли компонентов в покрытии от температуры электролита №1 при $t = 10$ мин, $i = 2$ А/дм², рН = 4,2, интенсивности перемешивания 3 у.е.

Продолжение приложения Б

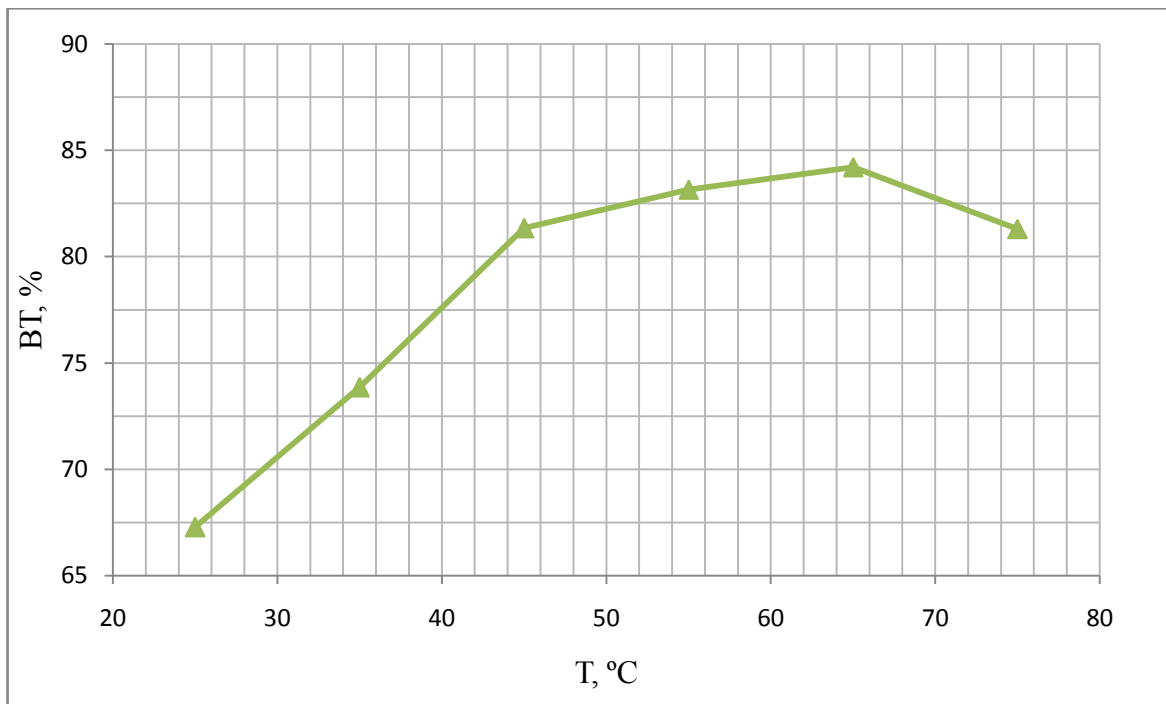


Рисунок Б.12 – Зависимость выхода по току сплава от температуры электролита №1 при $t = 10$ мин, $i = 2$ А/дм², рН = 4,2, интенсивности перемешивания 3 у.е.

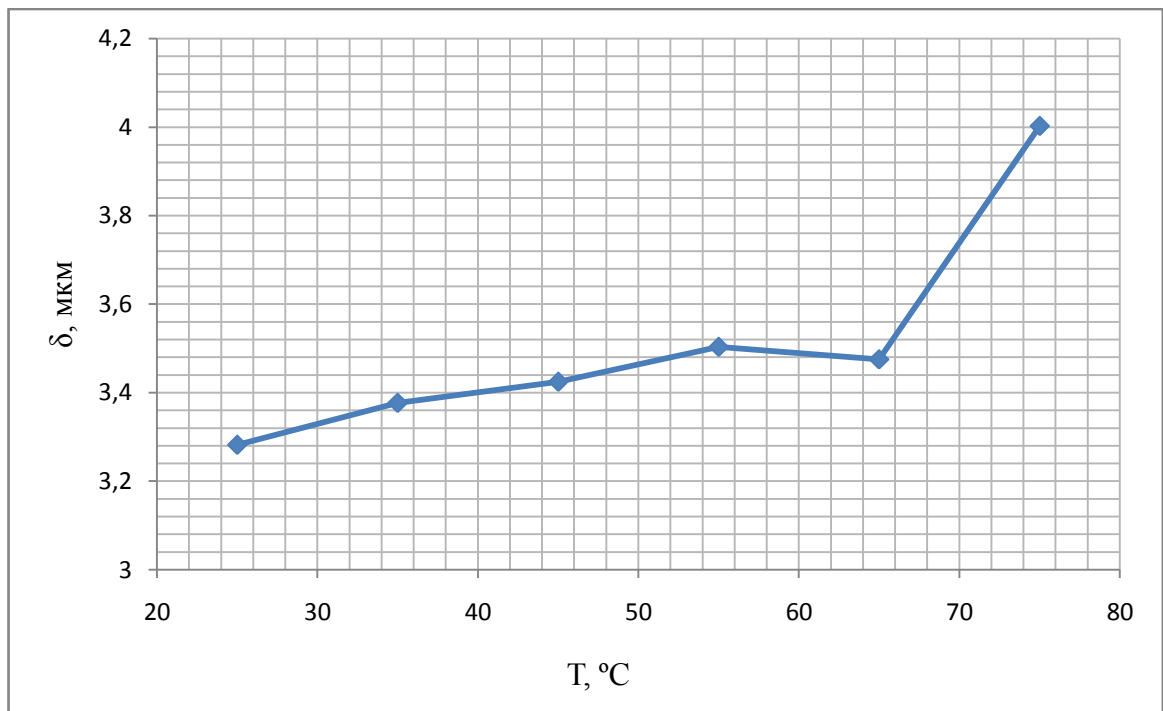


Рисунок Б.13 – Зависимость толщины сплава от температуры электролита №1 при $t = 10$ мин, $i = 2$ А/дм², рН = 4,2, интенсивности перемешивания 3 у.е.

Продолжение приложения Б

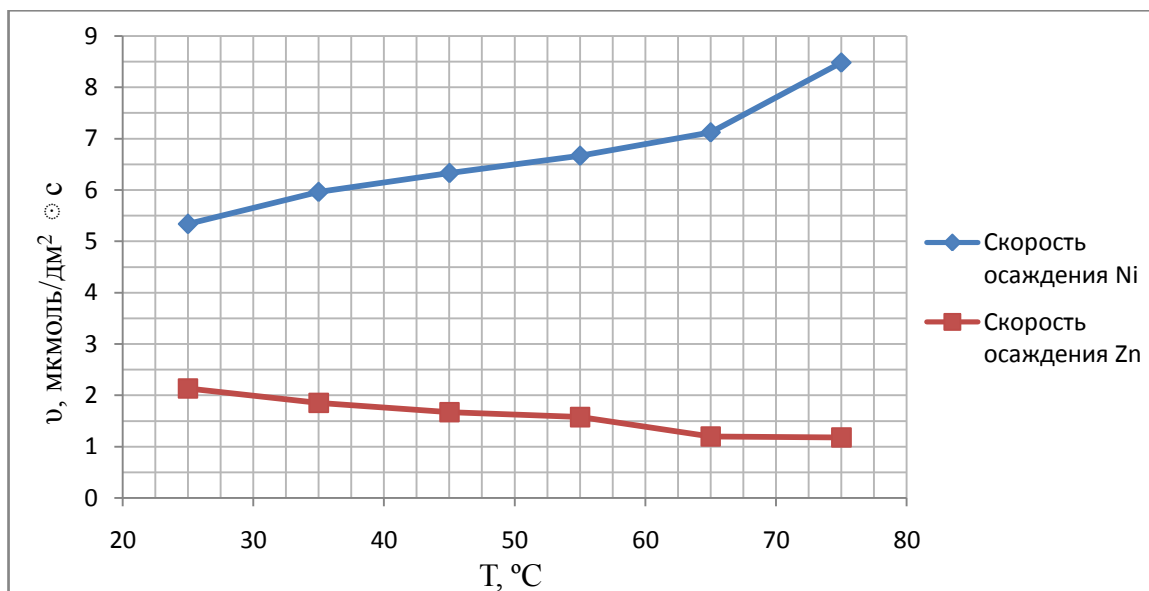


Рисунок Б.14 – Зависимость скоростей осаждения компонентов сплава от температуры электролита №1 при $t = 10$ мин, $i = 2$ А/дм², рН = 4,2, интенсивности перемешивания 3 у.е.

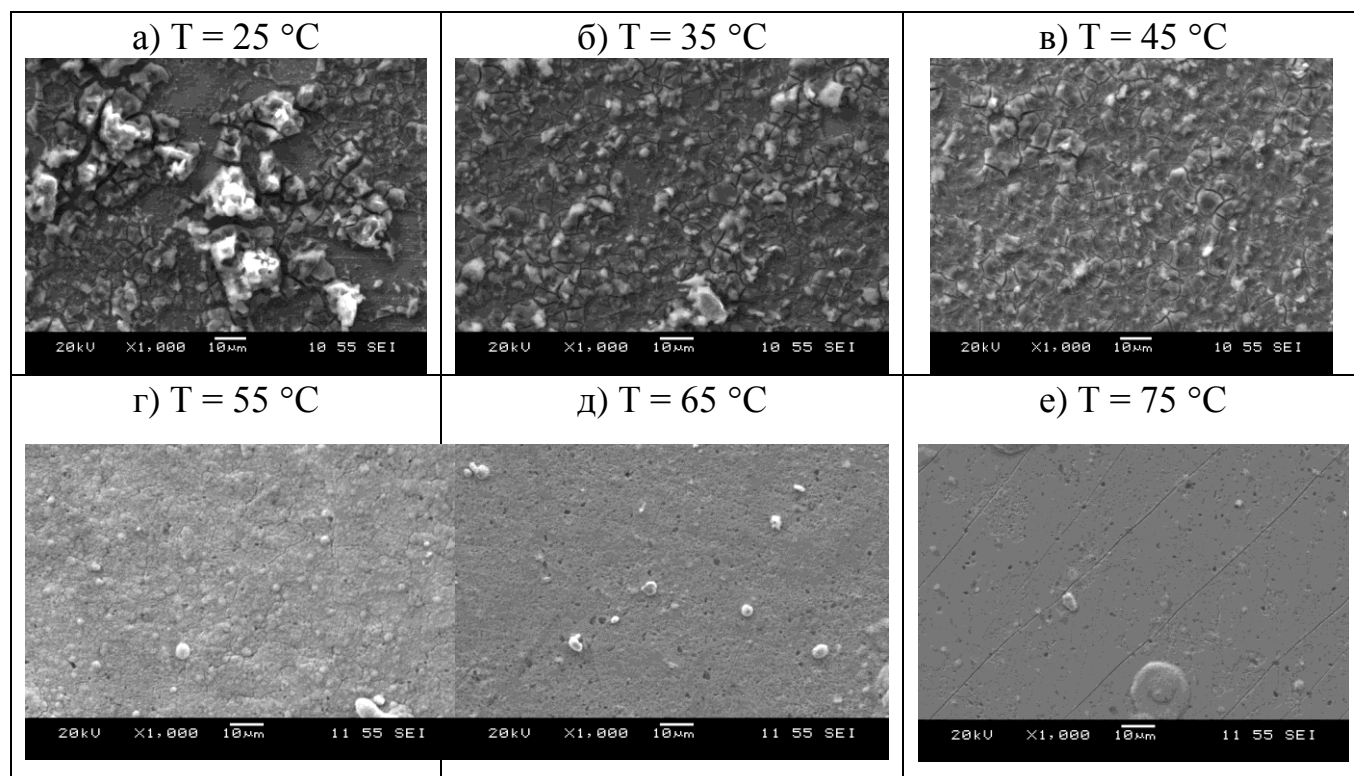


Рисунок Б.15 – Микрофотографии покрытий полученных при, $t = 10$ мин, $i = 2$ А/дм², рН = 4,2, из электролита №1 и интенсивности перемешивания 3 у.е., $T = 25\text{--}75^\circ\text{C}$:

а, б, в, г, д, е, – поверхность электрода после электроосаждения при увеличении в $\times 1000$

Продолжение приложения Б

Опыт №4

Таблица Б.4 – Осаждение покрытия из электролита №2 при интенсивности перемешивания 3 у.е., $C_{\text{УМ}} = 4$ г/л, $t = 10$ мин, $i = 2$ А/дм², рН = 4,2, $T = 25-75$ °С

Номер образца	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Площадь S , дм ²	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Температура T , °С	25	35	45	55	65	75
Сила тока I , А	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Масса до осаждения m_1 , Г	4,3853	4,5472	3,9934	4,1843	4,7746	4,6430
Масса после осаждения $m_2 - m_3$, Г	4,4753	4,6481	4,1014	4,2993	4,8943	4,7532
Масса углерода m_3 , Г	0,0044	0,0052	0,0055	0,0061	0,0064	0,0059
Δm , Г	0,0900	0,1009	0,1080	0,1150	0,1197	0,1102
Выход по току ВТ, %	69,28	74,27	80,34	85,67	87,36	79,35
Расчетная толщина покрытия $\delta_{\text{расч}}$, мкм	3,1033	3,4606	3,6873	3,8899	4,0192	3,6748
Содержание никеля в сплаве ω_{Ni} , масс. %	70,03	72,34	74,29	78,27	81,38	84,28
Содержание цинка в сплаве ω_{Zn} , масс. %	29,97	27,66	25,71	21,73	18,62	15,72
Содержание углерода в покрытии ω_{C} , масс. %	4,96	4,93	5,11	5,17	5,29	5,21
Скорость осаждения никеля v , мкмоль/дм ² · с	5,1137	5,9222	6,5098	7,3031	7,9036	7,5356
Скорость осаждения цинка v , мкмоль/дм ² · с	1,9645	2,0327	2,0223	1,8200	1,6233	1,2617

Продолжение приложения Б

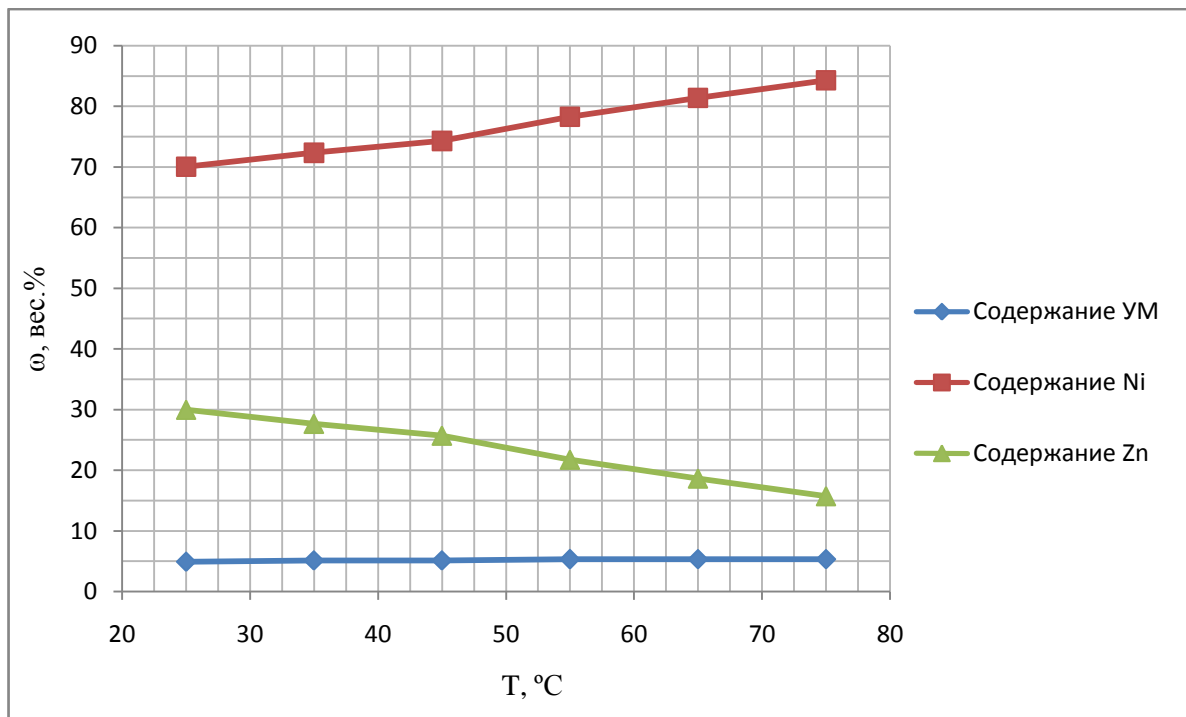


Рисунок Б.16 – Зависимость доли компонентов в покрытии от температуры электролита №2 при $t = 10$ мин, $i = 2$ А/дм², рН = 4,2, интенсивности перемешивания 3 у.е., $C_{УМ} = 4$ г/л

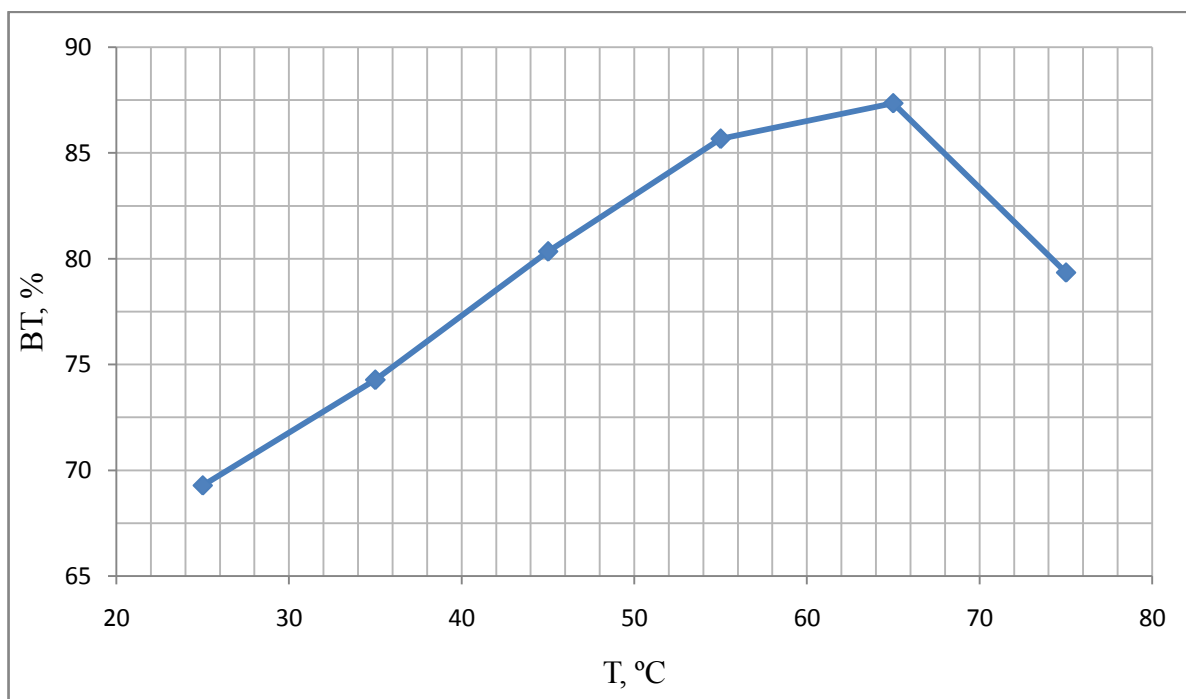


Рисунок Б.17 – Зависимость выхода по току сплава от температуры электролита №2 при $t = 10$ мин, $i = 2$ А/дм², рН = 4,2, интенсивности перемешивания 3 у.е., $C_{УМ} = 4$ г/л