

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

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ Г.Г. Михайлов

\_\_\_\_\_ 2018 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА  
НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА  
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ  
ЮУрГУ–22.03.01.2018.029. ПЗ ВК НИР

Руководитель проекта, к.х.н., доцент

\_\_\_\_\_ / С.В. Штин /

\_\_\_\_\_ 2018 г.

Автор ВКР

студент группы П-436

\_\_\_\_\_ / Дунаев М.В.

\_\_\_\_\_ 2018 г.

Нормоконтролер, профессор, к.т.н.

\_\_\_\_\_ /Кузнецов Ю.С./

\_\_\_\_\_ 2018 г.

Челябинск 2018

## РЕФЕРАТ

Дунаев М.В. Исследование влияния параметров электролиза на процесс электроосаждения цинк-никелевых покрытий. – Челябинск: ЮУрГУ, П – 436, 2018. – 88 с., 96 ил., 16 табл., библи. сп. – 26 наим.

Работа выполнена с целью исследования влияния параметров электролиза на процесс электроосаждения цинк-никелевых покрытий из слабокислого электролита.

Задачей является исследование процессов электролиза с целью описания механизма осаждения цинк-никелевых покрытий, их свойств и режимов электролиза.

Для достижения цели НИР решены следующие задачи:

- 1) выполнен литературный обзор по исследуемой теме,
- 2) проведены опыты по электроосаждению цинк-никелевых покрытий,
- 3) изучено влияние факторов на электроосаждение покрытий: влияние плотности тока, температуры, перемешивания, времени осаждения и состава используемого электролита;
- 4) исследованы фазовый состав, микрорельеф поверхностей, размены зерен и скорость осаждения покрытий.

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

*Ключевые слова:* электроосаждение, цинк-никелевое покрытие, покрытие, выход по току, скорость осаждения

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Получение и свойства покрытий на основе никеля и цинка.....	7
1.2. Механизм осаждения цинк-никелевых покрытий.....	8
1.3. Фазовые структуры цинк-никелевых покрытий.....	10
1.4. Факторы, влияющие на свойства цинк-никелевых покрытий .....	11
1.4.1. Влияние pH электролита.....	12
1.4.2. Влияние состава электролита.....	13
1.4.3. Влияние температуры электролита.....	14
1.4.4. Влияние плотности тока.....	14
1.4.5. Влияние перемешивания электролита.....	15
1.4.6. Влияние поверхностно-активных веществ.....	15
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Методика эксперимента	
2.1.1. Приготовление электролита для электроосаждения покрытий.....	19
2.1.2. Подготовка образцов.....	20
2.1.3. Установка для электроосаждения покрытий.....	20
2.1.4. Определение плотности тока в ячейке Хулла.....	21
2.1.5. Методика определения выхода по току покрытий.....	23
2.1.6. Исследование фазового состава электроосажденных покрытий....	24
2.2. Обсуждение результатов	
2.2.1. Влияние плотности тока на свойства покрытий.....	24
2.2.2. Влияние перемешивания на состав покрытий.....	39
2.2.3. Влияние температуры на свойства покрытий.....	53
ВЫВОДЫ.....	57
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	58
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	61

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день покрытия различными электролитическими сплавами играют огромную роль в различных отраслях промышленности в большинстве стран мира, потому что данные сплавы обладают рядом преимуществ перед покрытиями чистых металлов.

Альтернативной возможностью замены кадмиевых покрытий являются покрытия цинк-никелевых сплавов, даже несмотря на то, что кадмий использовался как единственный вариант защитного покрытия в авиационной промышленности.

Из-за своей высокой токсичности, соединения кадмия заменяли менее токсичными цинковыми покрытиями, однако, в неблагоприятных условиях на этих покрытиях образуются продукты коррозии в виде рыхлой пленки.

Особый интерес уделяется к сплавам цинка и никеля, потому что данные сплавы обладают надежной электрохимической защитой различных изделий от коррозии по сравнению с кадмием и цинком. Также сплавы Zn-Ni обладают более отрицательным потенциалом по сравнению со сталью, позволяющему использовать такие покрытия в качестве защитно-декоративных.

Также можно отметить еще одно важное преимущество цинк-никелевых сплавов – это стойкость к воздействию высоких температур в течение продолжительного времени без заметной потери качества защиты.

Главный недостаток цинк-никелевых покрытий - это сложность процессов, протекающих при электроосаждении сплавов, в результате которых невозможно определить, какими свойствами будут обладать полученные покрытия. Поэтому главными вопросами изучения данной темы считаются выявление общих закономерностей кинетики, механизма осаждения цинк-никелевых покрытий, их физико-химические свойства и режимы электролиза.

Целью настоящей работы является исследование влияния параметров электролиза на процесс электроосаждения цинк-никелевых покрытий из слабокислого хлоридного электролита.

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1 Получение и свойства покрытий на основе никеля и цинка

Металлопокрытия используются не только для защиты изделий от коррозии, различных механических воздействий, а также в качестве защитно-декоративной отделки. В основном с такой целью применяют никелевые и цинковые покрытия.

Рассматривая свойства никелевого покрытия, можно отметить высокую твердость (1500 МПа), удельное электросопротивление ( $8,3 \cdot 10^{-2}$  Ом·м) и отражательную способность (58–62%). Также никелевое покрытие является защитно-декоративным, обладающим коррозионной стойкостью. При добавлении блескообразователей и поверхностно-активных веществ, никелевое покрытие может быть износостойким и блестящим. Наносят такие покрытия на железо, титан, вольфрам, медь и другие металлы [1].

Электроосаждение никеля сопровождается катодной и анодной поляризацией, которая зависит от состава электролита и условий проведения процесса. При небольших значениях pH электролита на катоде большая доля тока расходуется на выделение водорода, и процесс никелирования может перестать протекать. При больших значениях pH электролита получают шероховатые и хрупкие покрытия по причине защелачивания прикатодного слоя и соосаждения гидратированных солей никеля [2].

Цинковое покрытие обладает коррозионной стойкостью, поэтому его широко применяют в различных отраслях промышленности для защиты изделий от коррозии. Стоит отметить, что коррозионная стойкость этих покрытий в условиях морской атмосферы невелика, поэтому в их состав часто добавляют легирующие элементы. Цинковые покрытия редко применяют в качестве декоративных, потому что при контакте с воздухом данные покрытия могут потускнеть и покрыться грязно-серыми пятнами. При добавлении поверхностно-активных веществ и подборе определенных условий электролиза, возможно получить блестящие цинковые покрытия [3–5].

Для осаждения цинка используют кислые и щелочные электролиты. В кислых электролитах ионы  $Zn^{2+}$  разряжаются на катоде при низкой катодной поляризации.

Выход по току, близкий к 100 %, мало меняется в зависимости от плотности тока. При осаждении образуется крупнокристаллический осадок. Из-за активного выделения водорода катодный выход по току цинка снижается, что связано с увеличением кислотности электролита, происходит подщелачивание прикатодного слоя, приводящее к неравномерному осаждению и дефектам на поверхности покрытия [6, 7].

Цинк-никелевые покрытия обладают высокими механическими, антикоррозионными свойствами, защищают изделия от коррозии в атмосфере с переменной влажностью и температурой [1]. Соосаждение цинка и никеля происходит из различных электролитов: слабокислых и щелочных, а также из нейтральных. Существует множество работ, в которых рассматривается получения цинк-никель покрытий, но до сих пор нет четкого представления о самом механизме электроосаждения данного покрытия. Это приводит к тому, что трудно подобрать состав и режим осаждения для получения покрытий с определенными свойствами.

## **1.2 Механизм осаждения цинк-никелевых покрытий**

Для описания электроосаждения цинк-никелевых покрытий используют термины «нормального» и «аномального» осаждения, характеризующихся сложным механизмом протекания процесса.

При аномальном осаждении ионы цинка осаждаются предпочтительнее, чем ионы никеля. Электролит с одинаковыми концентрациями Zn и Ni в составе покрытия имеет значительно меньшее содержание никеля, тогда как величины стандартных потенциалов для Ni и Zn относительно водородного электрода составляют:  $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,250$  В и  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763$  В [8, 9]. Отсюда следует, что покрытие необходимого состава осаждается только из электролита с концентрацией ионов никеля намного больше, чем ионов цинка. При осаждении Zn-Ni покрытий из слабокислого хлоридного электролита было показано, что смещение потенциала в катодную область приводит к уменьшению содержания Ni

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

Изменение концентрации ионов  $Zn^{2+}$  оказывает существенное влияние на рН прикатодного слоя и на катодный выход по току. При концентрации цинка 0,006–0,030 моль/л катодный выход по току составляет 25–35 %, рН 7,2–7,6. При увеличении концентрации ионов цинка рН практически не изменяется, а выход по току возрастает до 87–95 %. Влияние концентрации цинка на процесс осаждения связано с формированием пассивных пленок на поверхности катода. Однако при большем подщелачивании прикатодного слоя [11], при той же концентрации цинка и естественной конвекции ионов, ионы никеля осаждаются быстрее цинка. Таким образом, «аномальное осаждение» зависит от рН прикатодного слоя раствора и образовавшейся пассивной пленки.

Образование пассивных пленок происходит со временем, следовательно, изменяется состава покрытия в тонких слоях [8]. Данные оже-электронной спектроскопии показывают, что первоначальные слои обогащены большим содержанием никеля, но при дальнейшем увеличении толщины покрытия количество никеля уменьшается, так как процесс осаждения никеля затормаживается из-за подщелачивания прикатодного слоя [11], а содержание никеля растет до образования энергетически выгодного интерметаллида  $Ni_xZn_y$  (состав интерметаллида зависит от условий осаждения и состава электролита) [12].

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

внедрение электроотрицательного компонента в сильно дефектные структуры покрытия электроположительного компонента [10].

Особое влияние на механизм осаждения покрытия оказывает микропрофиль подложки. Цинк значительно быстрее осаждается на микровыступах, так как ионы цинка осаждаются на преимущественно более доступных в диффузионном отношении участках поверхности катода. В присутствии небольшого количества ионов цинка в растворе, сплав распределяется равномерно, но на микровыступах концентрация цинка больше, чем в микроуглублениях [11].

### **1.3 Фазовые структуры цинк-никелевых покрытий**

В системе цинк-никель могут образовываться как твердые растворы, так и химические соединения. Тип электролита, химический состав сплава и плотность тока - параметры, влияющие на фазовую структуру сплава.

Влияние состава раствора было установлено рентгенографическим исследованием: так сплавы, полученные из раствора с малым содержанием никеля – до 2 ат.% имеют структуру, подобную структуре кристаллического цинка. Покрытия с содержанием никеля от 5,0 до 14,0 ат.% состоят из двух фаз: фазы кристаллического Zn и фазы интерметаллида  $Ni_5Zn_{21}$  ( $\gamma$ -фазы), причем с увеличением содержания Ni доля кристаллического Zn уменьшается, а доля  $\gamma$ -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  $\gamma$ -фазы и, наоборот, увеличение доли кристаллического Ni. Цинк-никелевые покрытия, содержащие от 12,0 до 76,4 ат.%, никеля, 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  $\gamma$ -фаза, а образуется одна  $\delta$ -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<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>, при большем количестве Ni (68,0 и 76,4 ат.%) пленки представляют собой равновесный твердый раствор Zn 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 цинк-никелевые покрытия гомогенного состава (интерметаллид Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>, твердые растворы Zn в Ni, Ni в Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>) [13].

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<sub>1</sub>, γ и δ (рис. 1.1.) [14].

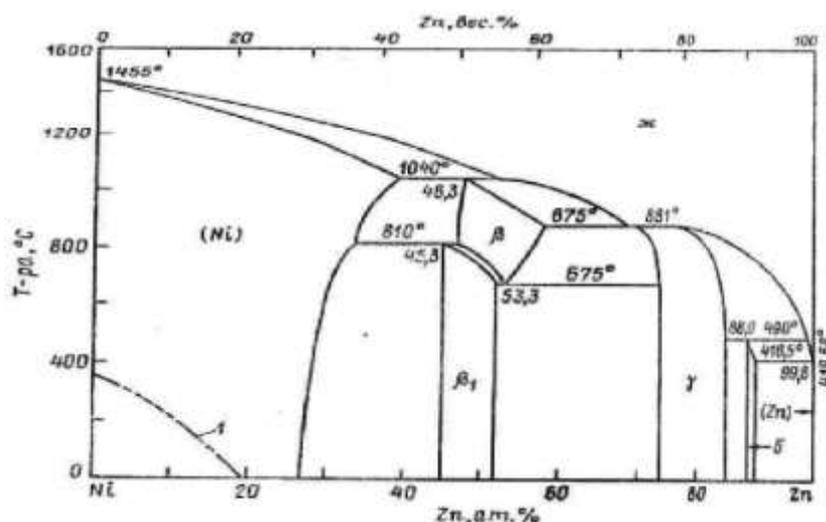


Рис. 1.1. Диаграмма состояния системы Ni-Zn

#### 1.4 Факторы, влияющие на свойства цинк-никелевых покрытий

К таким факторам можно отнести pH электролита, состав электролита, концентрацию компонентов в растворе, температуру электролита, время осаждения, плотность тока, перемешивание электролита, использование поверхностно активных веществ [4, 15].

##### 1.4.1 Влияние pH электролита

Весьма важным фактором, влияющим на процесс электрокристаллизации Zn-Ni покрытий, является величина pH раствора. Установлено, что с повышением

значения pH электролита содержание никеля в осадке и выход по току при прочих равных условиях увеличиваются, причем на выход по току изменение значения pH оказывает меньшее влияние.

Если электролит кислый (pH=3–4), то покрытие будет хрупким с большими внутренними напряжениями, при осаждении выделяется водород.

Для стабилизации величины pH, как известно, используют буферные растворы. Наиболее эффективные буферные растворы готовят из растворов слабой кислоты (к ним относится борная, лимонная и аминокислотная кислоты) и ее соли или слабого основания и его соли [16].

Ацетатный буферный раствор представляет собой раствор уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Аммиачный буферный раствор представляет собой раствор гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$  и хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Буферное действие подобных растворов основано на следующих процессах: если к ацетатному буферному раствору  $[\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}]$  прибавить в пределах буферной емкости раствор щелочи, то будет происходить нейтрализация гидроксида слабой кислотой, при добавлении к ацетатному буферному раствору сильной кислоты ионы водорода связываются анионами слабой кислоты, образующейся при диссоциации соли. Таким образом, в результате связывания гидроксид-ионов или ионов водорода, возникающих при добавлении сильного основания или сильной кислоты, pH буферного раствора практически не изменяется. Аналогично действие аммиачного буферного раствора [17, 18].

#### **1.4.2 Влияние состава электролита**

Существует много составов электролитов для осаждения Zn-Ni покрытий при разных режимах осаждения и с разным содержанием никеля в покрытии. К таким

электролитам относятся: оксалатные, пирофосфатные, цианистые, цианидные, хлористые, сульфаматные, аммиакатные, сульфатные и комплексные, такие как хлоридно-аммиакатные, этилендиаминовые и другие.

Покрyтия из цианистых электролитов содержали от 0,5 до 2 % Ni, были блестящими со светло-желтым оттенком и имели хорошую коррозионную стойкость в атмосфере с повышенной влажностью, чем простое цинковое покрытие [5].

Из аммиакатных электролитов образуются светло-серые покрытия с содержанием Ni 10–30 % и больше. При испытании на коррозию в солевом тумане 3 %-ного раствора NaCl и температуре 30 °C в течение 20 суток на покрытии начинает протекать питтинговая коррозия. К тому же, чем больше содержание Ni, тем больше повышается хрупкость покрытия в результате плохой адгезии с подложкой и наводороживанием. Наилучшим во всех отношениях являются покрытия с содержанием никеля 10–15 %. Покрытие эластично, имеет анодный характер защиты изделия и является более коррозионностойким: продукты коррозии образуются на 14 сутки [7].

Пирофосфатный электролит работает при невысоких катодных плотностях тока (до 5 А/дм<sup>2</sup>), но осадок не содержит оптимальных 7–11 % никеля и, следовательно, не имеет достаточную коррозионную стойкость и пластичность [19].

Следовательно, при разных видах электролита механизм осаждения покрытий не одинаков.

### **1.4.3 Влияние температуры электролита**

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.

На примере хлоридного электролита известно, что при повышении температуры от 20 до 60 °С содержание никеля в покрытии увеличивается. Эту зависимость можно объяснить уменьшением катодной поляризации при восстановлении ионов никеля. Аналогичная зависимость наблюдается при электроосаждении покрытий 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 покрытие темнеет [13].

#### **1.4.4 Влияние плотности тока**

Повышение плотности тока в большинстве случаев способствует образованию мелкозернистого покрытия. 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 [5].

При электроосаждении Zn-Ni сплавов было установлено, что в электролите состава (г/л): ZnCl<sub>2</sub> – 100, NiCl<sub>2</sub> – 50, NH<sub>4</sub>Cl – 250; pH = 4,5 наблюдается сложная зависимость состава покрытия от плотности тока. При  $i = 0,5-1$  А/дм<sup>2</sup> содержание никеля превышает 10 % с ростом плотности тока оно уменьшается, однако при  $i = 3$  А/дм<sup>2</sup> снова медленно возрастает. Выход покрытия по току составляет 96–99 % и в интервале pH 2–5, температуры 20–60 °С и плотности тока 0,5–15 А/дм<sup>2</sup> практически не изменяется [21].

При повышении плотности тока (15–20 А/дм<sup>2</sup>) снижается склонность к дендридообразному росту. При низких плотностях тока (до 3 А/дм<sup>2</sup>) образуются мелкокристаллические осадки столбчатого типа с грануловидными включениями, расположенными по граням кристаллов. Выше 3 А/дм<sup>2</sup> начинается гомогенизация

сплава с образованием новой фазы, что является причиной резкого изменения микротвердости [22].

#### **1.4.5 Влияние перемешивания электролита**

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

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

Перемешивание электролита осуществляют, используя мешалки, сжатый воздух, либо проводят циркуляцию электролита во всем объеме электролитической ванны [4, 5, 15].

#### **1.4.6 Влияние поверхностно-активных веществ**

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) 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 [15] 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 [16].

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

В частности установлено, что рН влияет на процессы электровосстановления ионов металлов, определяя форму существования адсорбированных частиц [23]. 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 [24].

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.

Об адсорбции комплексов можно судить по изменению дифференциальной емкости двойного электрического слоя при введении ионов металлов в индифферентный электролит с ПАВ [22]. 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, наводороживание 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.

Для осаждения цинк-никелевых покрытий широко применяют такие поверхностно-активные вещества, как: тиомочевина, лаурилсульфат натрия, декстрин, желатин, глицин, диглицин, сахарин. Каждая добавка по-разному влияет на процесс осаждения, в зависимости от природы электролита и добавки варьируют параметрами осаждения (температура, плотность тока, pH, время осаждения) [24].

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Методика эксперимента

#### 2.1.1 Приготовление электролита для электроосаждения покрытий

При исследовании электроосаждения цинк-никелевых покрытий использовались хлоридные электролиты (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Составы и концентрации использованных электролитов

Электролит	№1	№2	№3	№4	№5
Состав					
Никель (II) сернокислый 7-водный $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , моль/л	0,12	0,09	0,12	0,12	0,12
Хлорид цинка $\text{ZnCl}_2$ , моль/л	0,02	0,015	0,02	0,02	0,02
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ , г/л	20	15	—	—	—
Глицин $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ , г/л	—	0,5	—	—	—
Сульфосалициловая кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ , г/л	—	—	10	—	—
Виннокислый натрий $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , г/л	—	—	10	—	—
Янтарная кислота $\text{HOOC—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ , г/л	—	—	—	5	—
Лимонная кислота $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ , г/л	—	—	—	—	5
pH раствора	4,5	4,9	2,5	2,3	2,1

Никель (II) сернокислый 7-водный растворяли при перемешивании, затем вводили предварительно растворенный хлорид цинка и буферные добавки, растворенные отдельно. Тщательно перемешивали и доводили до требуемого объема.

### 2.1.2 Подготовка образцов

Покрyтия осаждали на образцы из латуни марки Л65. Перед осаждением образцы подвергались травлению в смеси неорганических кислот, в течение 30–600 с при  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  в растворе из фосфорной кислоты и бутиндиола. Затем тщательно промывались в дистиллированной воде [25]. Катодами служили пластины из меди.

### 2.1.3 Установка для электроосаждения покрытий

Осаждение покрытий осуществляли электрохимическим методом в гальванической ванне постоянного тока из слабокислого хлоридного электролита.

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

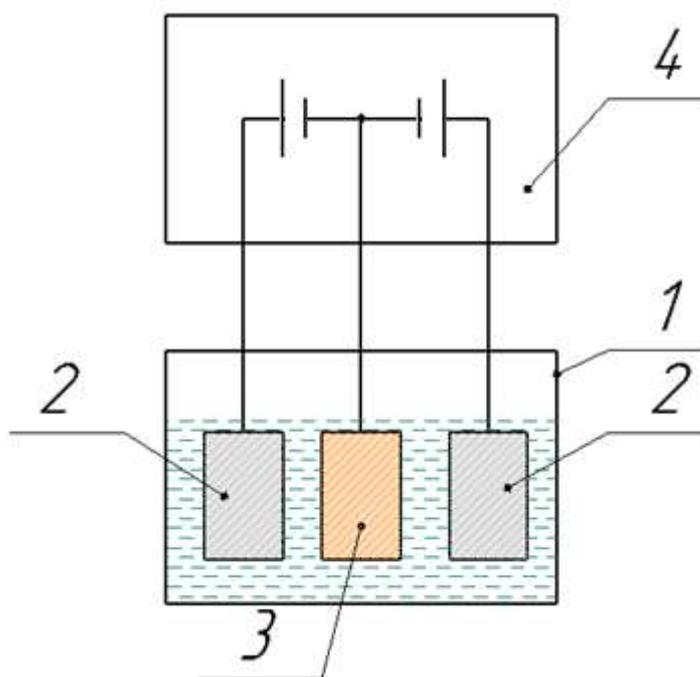


Рис. 2.1. Схема установки для электроосаждения:

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

## 2.1.4 Определение плотности тока в ячейке Хулла

Для определения рабочей плотности тока для приготовленного электролита, используется электрохимическая ячейка с угловым катодом – ячейка Хулла.

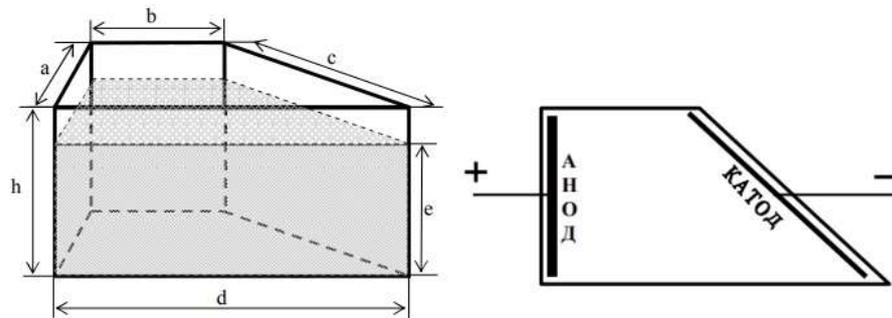


Рис. 2.2. Внешний вид ячейки Хулла

Параметры ячейки Хулла:  $a = 64$  мм,  $b = 48$  мм,  $c = 102$  мм,  $d = 127$  мм,  $h = 65$  мм, объем 250 мл.

Покрытие наносили на латунную пластину такого же состава, как исследуемые пластины.

После электроосаждения покрытия в течении одного часа при заданной силе тока  $I$  (А) определяется длина участка бездефектного покрытия (расстояние  $x$  в мм) [26].

Допустимая плотность тока  $i_k$  (А/дм<sup>2</sup>) определяется для ячейки Хулла по формуле:

$$i_k = I \cdot 3,3 \left[ 1 - 0,434 \ln \left( \frac{x}{10} \right) \right]; \quad (2.1)$$

Полученную пластину прикладывали к шкале распределения тока на катоде в ячейке Хулла (рис. 2.3) и по ней определяли интервал плотности тока, при котором получалось необходимое качество покрытия (рис. 2.4).

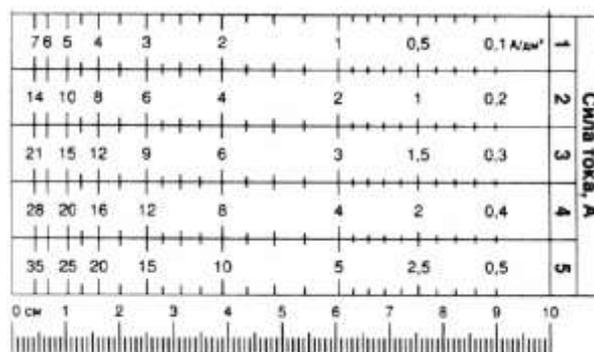


Рис. 2.3. Шкала распределения тока на катоде в ячейке Хулла

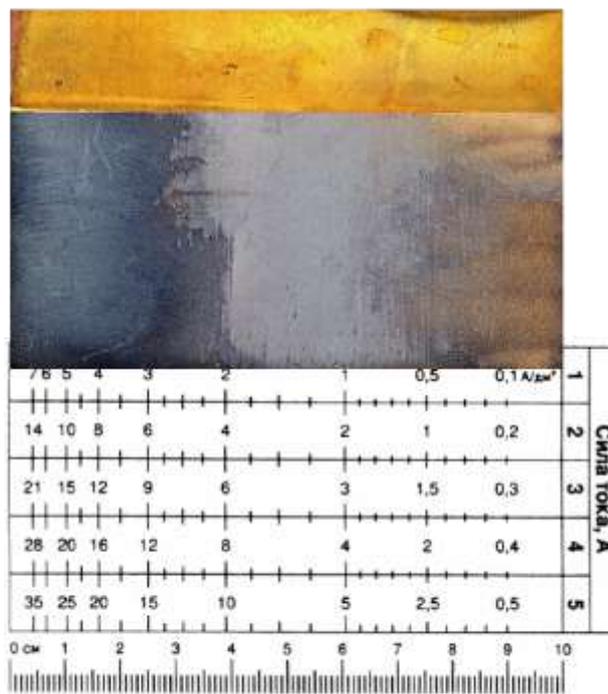


Рис. 2.4. Подбор плотности тока при помощи шкалы распределения тока на катоде в ячейке Хулла

Таблица 2.2

Режим электролиза

Электролит	№1 – №5
Сила тока	2А
Время процесса	10 мин
Температура	20°С
Катод	Латунная пластина
Анод	Никелевая пластина

## 2.1.5 Методика определения выхода по току покрытий

Выход по току рассчитывали по формуле:

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

где  $m_1$  – масса катода до нанесения покрытия;

$m_2$  – масса катода после нанесения покрытия;

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

**Закон Фарадея:**

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

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

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

$M$  – молярная масса вещества, г/моль;

$z$  – валентное число ионов вещества;

$I$  – сила тока в цепи, А;

$t$  – время электролиза, с.

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

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

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

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

Преобразовав уравнение (2.5), получаем:

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

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

$\omega_{\text{Zn}}$ ,  $\omega_{\text{Ni}}$  – массовые доли цинка и никеля в покрытии.

### **2.1.6 Исследования фазового состава электроосажденных покрытий**

Исследование фазового состава проведено с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL.

Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM–6460LV с компьютерным контролем 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.

## **2.2 Обсуждение результатов**

Для электроосаждения Zn-Ni покрытий в нашей работе использованы растворы на основе сульфатных и хлоридных солей никеля и цинка с различными буферными добавками (табл.2.1).

Были проведены серии опытов при различных параметрах осаждения. Результаты опытов и расчеты представлены в приложении. На основании этих опытов было установлено влияние параметров электролиза на процесс образования покрытий.

### **2.2.1 Влияние плотности тока на свойства покрытий**

Для оценки влияния плотности тока на свойства покрытий, осажденных из электролитов, была проведена серия опытов, в которой использовались электролиты №1, №3, №4, №5 (Приложение 1). Исходя из результатов экспериментов были построены графики зависимостей свойств покрытий от параметров электроосаждения.

#### **Электролит №1**

Электролит №1 имел традиционный состав с добавкой борной кислоты (табл. 2.3).

С использованием ячейки Хулла была подобрана рабочая плотность тока для электролита №1, которая равна 0,5 – 0,8 А/дм<sup>2</sup>.

Из графика на рис. 2.5 видно, что выход по току никеля с увеличением плотности тока незначительно увеличивается, выход по току цинка растет, что сопровождается ростом выхода по току покрытия. В целом выход по току очень низкий.

По графику рис. 2.6 наблюдается, что скорости осаждения никеля и цинка, с увеличением плотности тока, возрастают. Скорость осаждения покрытия также растет.

Анализ графика на рис. 2.7 показал, что толщина осажденного покрытия с увеличением плотности тока немного увеличивается, но не превышает 0,02 мкм.

Таблица 2.3

Состав и концентрация электролита №1

Электролит №1	
Состав	Концентрация
Никель (II) сернокислый 7-водный NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,12 моль/л
Хлорид цинка ZnCl <sub>2</sub> ,	0,02 моль/л
Борная кислота H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20 г/л
рН раствора	4,5

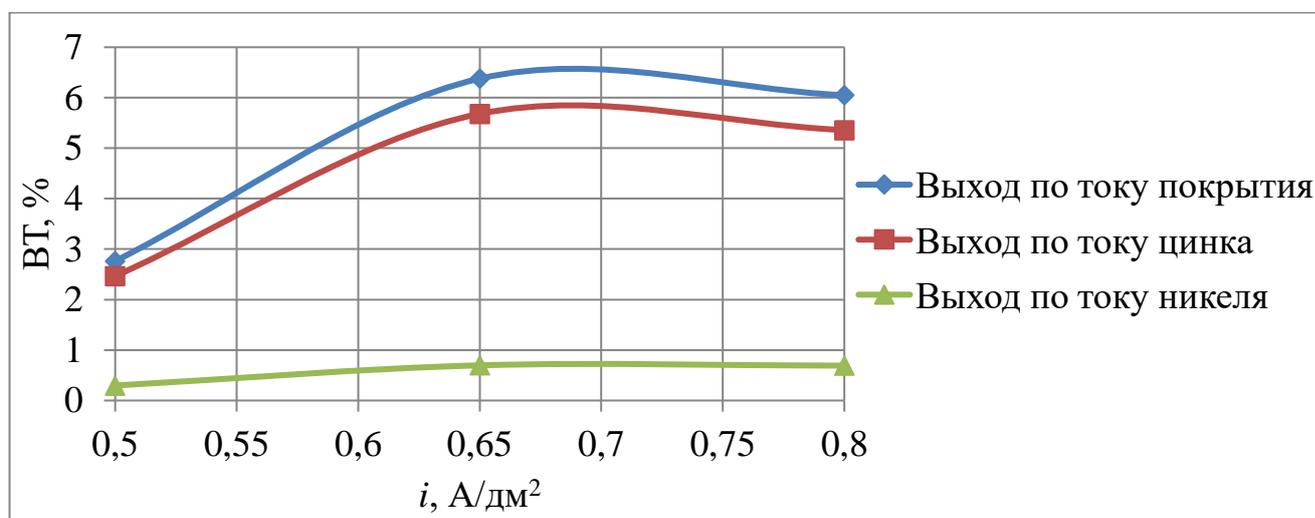


Рис. 2.5. Зависимость выхода по току от плотности тока,

$t = 1,5$  мин, электролит №1, pH = 4,5

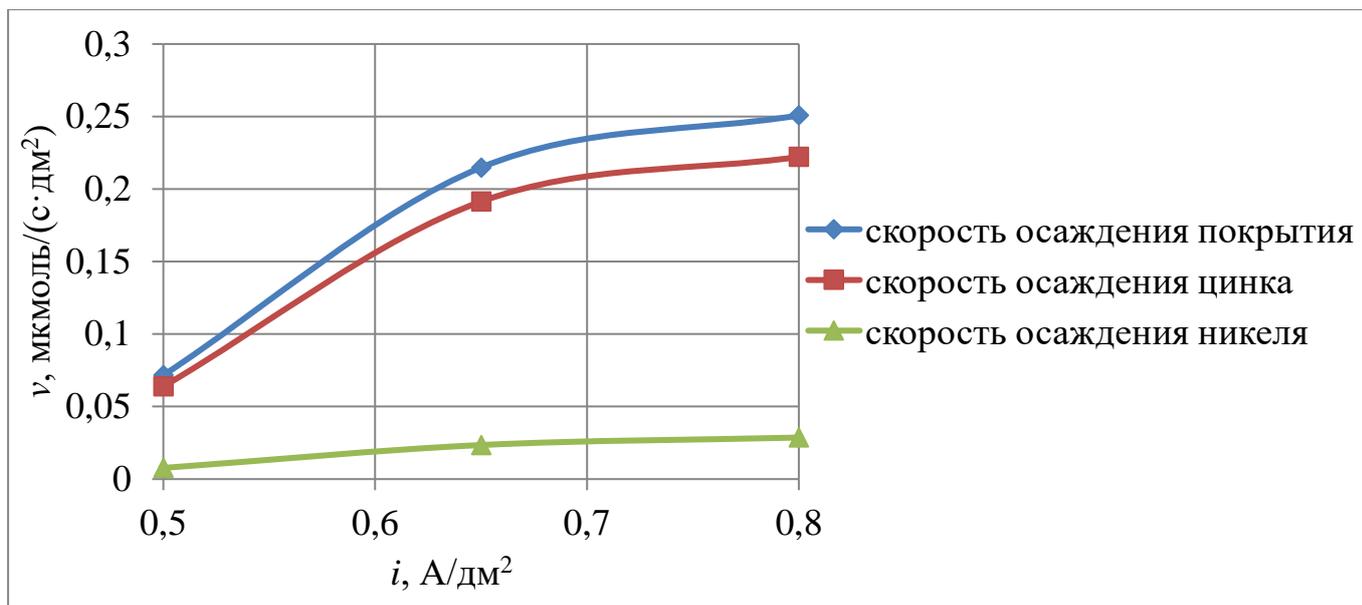


Рис. 2.6. Зависимость скорости осаждения от плотности тока,

$t = 1,5$  мин, электролит №1, pH = 4,

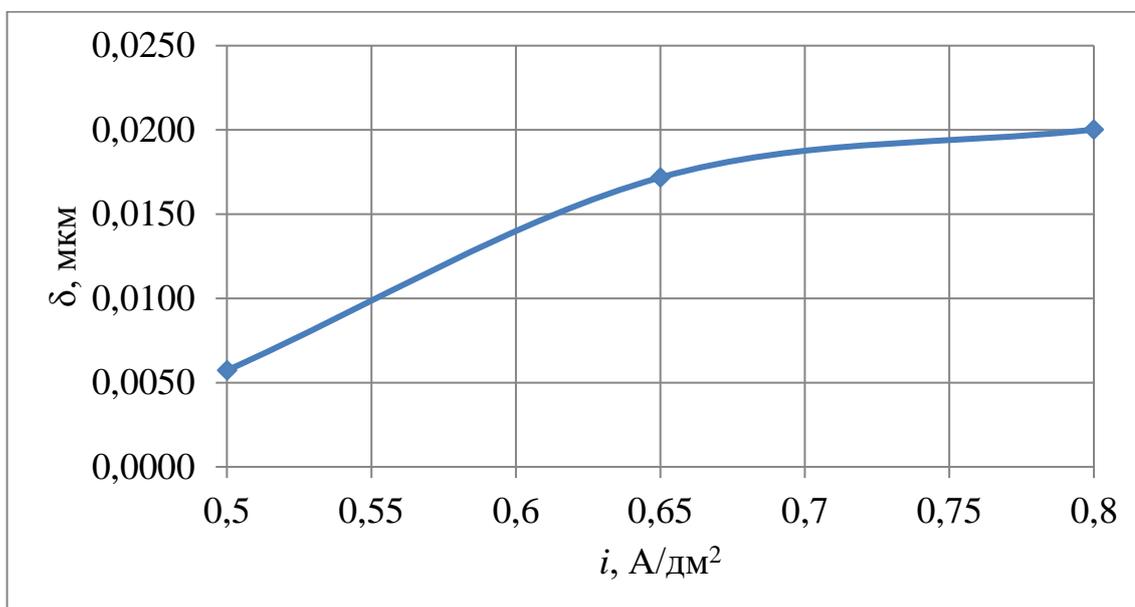
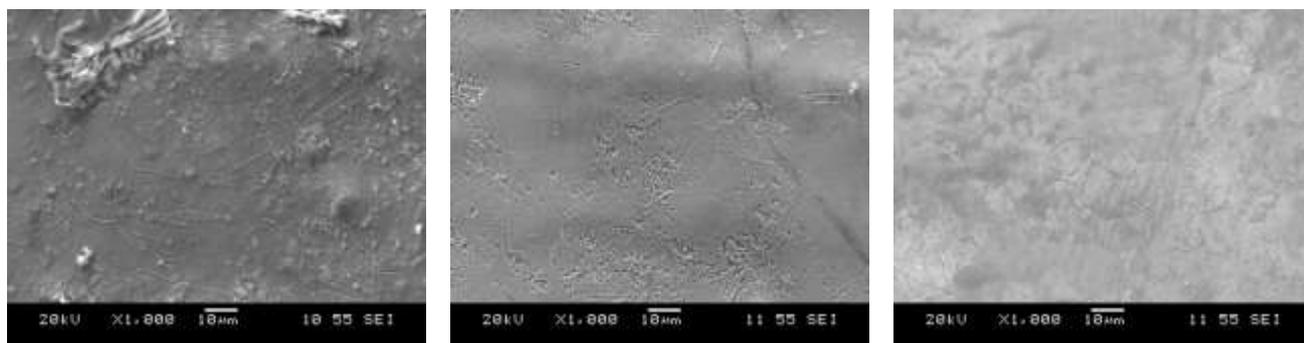


Рис. 2.7. Зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока,

$t = 1,5$  мин, электролит №1, pH = 4,5

Для оценки влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий были сняты микрофотографии исследованных образцов на

сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (рис. 2.8). Покрытия имеют мелкозернистую структуру, при увеличении в 1000 раз зерна не различимы.



а)  $i = 0,5 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$     б)  $i = 0,65 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$     в)  $i = 0,8 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Рис. 2.8. Микрофотографии полученных цинк-никелевых покрытий, осажденных в электролите №1 при различных плотностях тока

### Электролит №3

Электролит №3 имел экспериментальный состав, в качестве буферных добавок были использованы сульфосалициловая кислота и виннокислый натрий.

Для подбора рабочей плотности тока для электролита №3 (табл. 2.4), которая в результате оказалась равна  $1,5 - 3,0 \text{ A/дм}^2$ , была использована ячейка Хулла. С выбранной плотностью тока были проведены опыты. Результаты приведены на рис. 2.9 – 2.12.

Анализ графиков 2.9 – 2.11 показал, что выход по току никеля, с увеличением плотности тока, увеличивается, выход по току цинка уменьшается и выход по току покрытия с увеличением плотности тока понижается (рис. 2.9). Скорости осаждения никеля и цинка, с увеличением плотности тока увеличиваются, что сопровождается увеличением скорости осаждения покрытия (рис. 2.10). Толщина осажденного покрытия, с увеличением плотности тока, также увеличивается (рис. 2.11).

Состав и концентрация электролита №3

Электролит №3	
Состав	Концентрация
Никель (II) сернокислый 7-водный $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,12 моль/л
Хлорид цинка $\text{ZnCl}_2$	0,02 моль/л
Сульфосалициловая кислота $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$	10 г/л
Виннокислый натрий $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	10 г/л
рН раствора	2,5

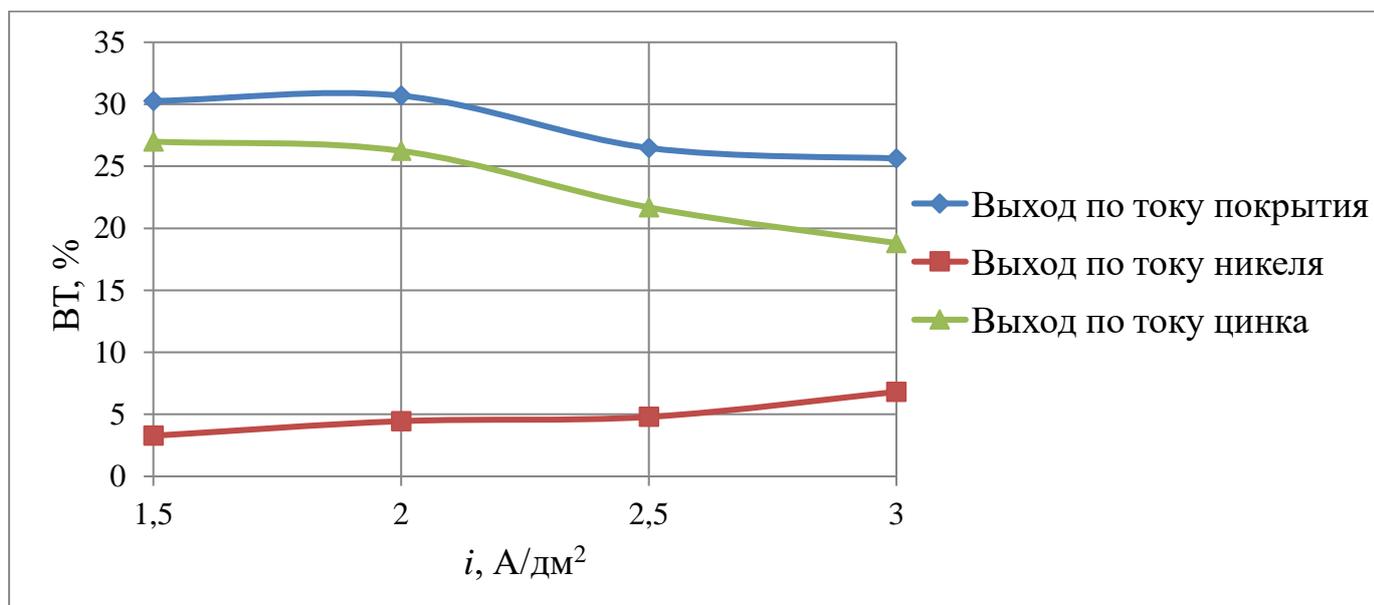


Рис. 2.9. Зависимость выхода по току от плотности тока,  $t = 10$  мин, электролит №3, рН = 2,5

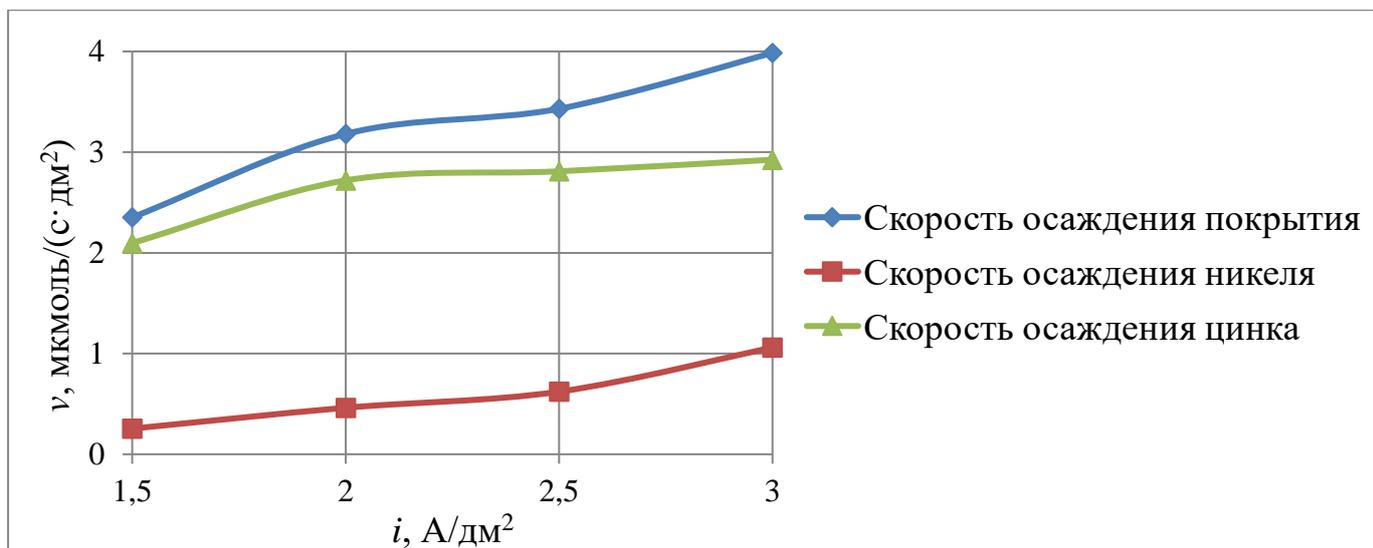


Рис. 2.10. Зависимость скорости осаждения от плотности тока,  $t = 10$  мин, электролит №3,  $\text{pH} = 2,5$

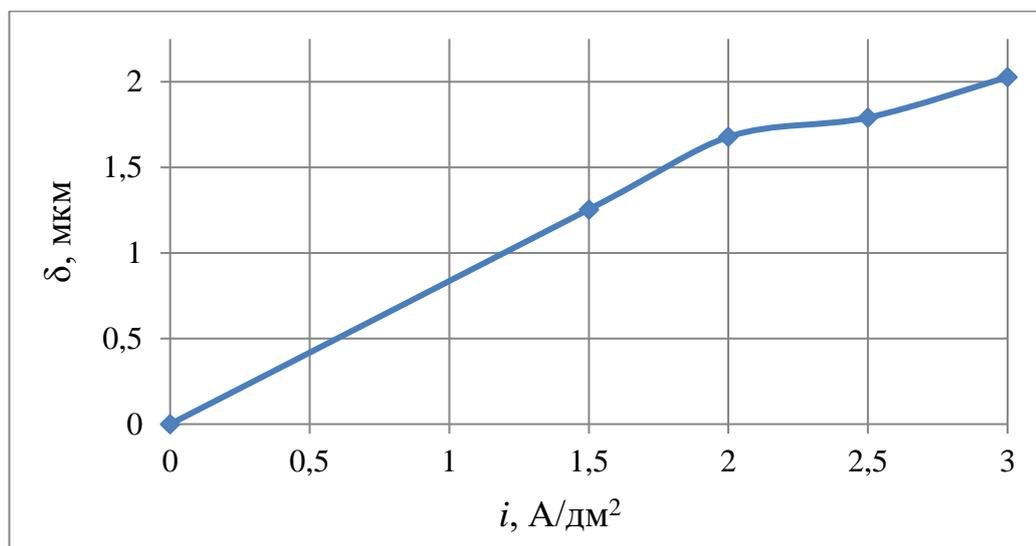


Рис. 2.11. Зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока,  $t = 10$  мин, электролит №3,  $\text{pH} = 2,5$

Для того, чтобы оценить влияние плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий, были сняты микрофотографии исследованных образцов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (рис. 2.12). Анализ фотографий с увеличением 4000 показал, что на мелкозернистой поверхности присутствуют глобулярные образования. Кроме того, при плотности тока выше  $1,5 \text{ A/дм}^2$  на поверхности заметны трещины, что может означать, что покрытие хрупкое с большими внутренними напряжениями.

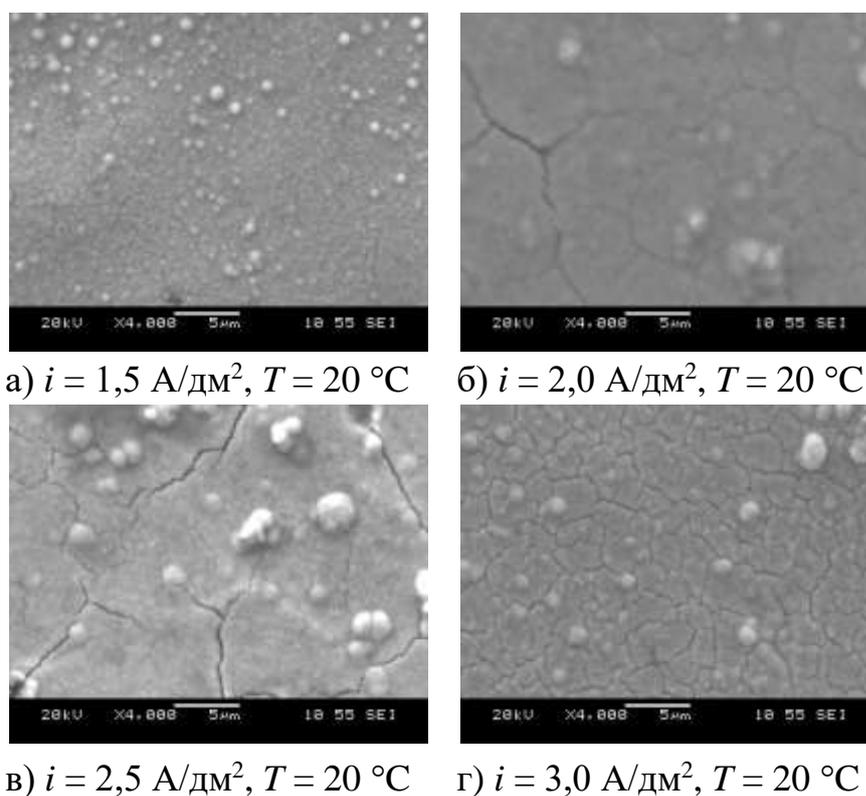


Рис. 2.12. Микрофотографии полученных поверхностей покрытий, осажденных в электролите №3 при различных плотностях тока

#### Электролит №4

Буферной добавкой в электролите №4 служит янтарная кислота (табл. 2.5).

Для определения рабочей плотности тока мы воспользовались ячейкой Хулла, и получили, что оптимальная плотность тока для электролита №4 –  $1,0 - 3,0 \text{ A/дм}^2$

С выбранной плотностью тока был проведен ряд опытов. Результаты приведены на рис. 2.13 – 2.16.

Из графика на рис. 2.13 видно, что выход по току никеля, с увеличением плотности тока, практически не изменяется, выход по току цинка уменьшается. Выход по току покрытия с увеличением плотности тока понижается. Так как в других электролитах не наблюдалось одновременного понижения выхода по току цинка и повышения его для никеля, возможно, это связано с присутствием янтарной кислоты в электролите, например, это вызвало связывание цинка в комплексное соединение.

По графику на рис. 2.14 можно сделать вывод, что скорости осаждения никеля и цинка, с ростом плотности тока увеличиваются, что сопровождается увеличением скорости осаждения покрытия.

Таблица 2.5

Состав и концентрация электролита №4

Электролит №4	
Состав	Концентрация
Никель (II) сернокислый 7-водный $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,12 моль/л
Хлорид цинка $\text{ZnCl}_2$	0,02 моль/л
Янтарная кислота $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	5 г/л
рН раствора	2,3

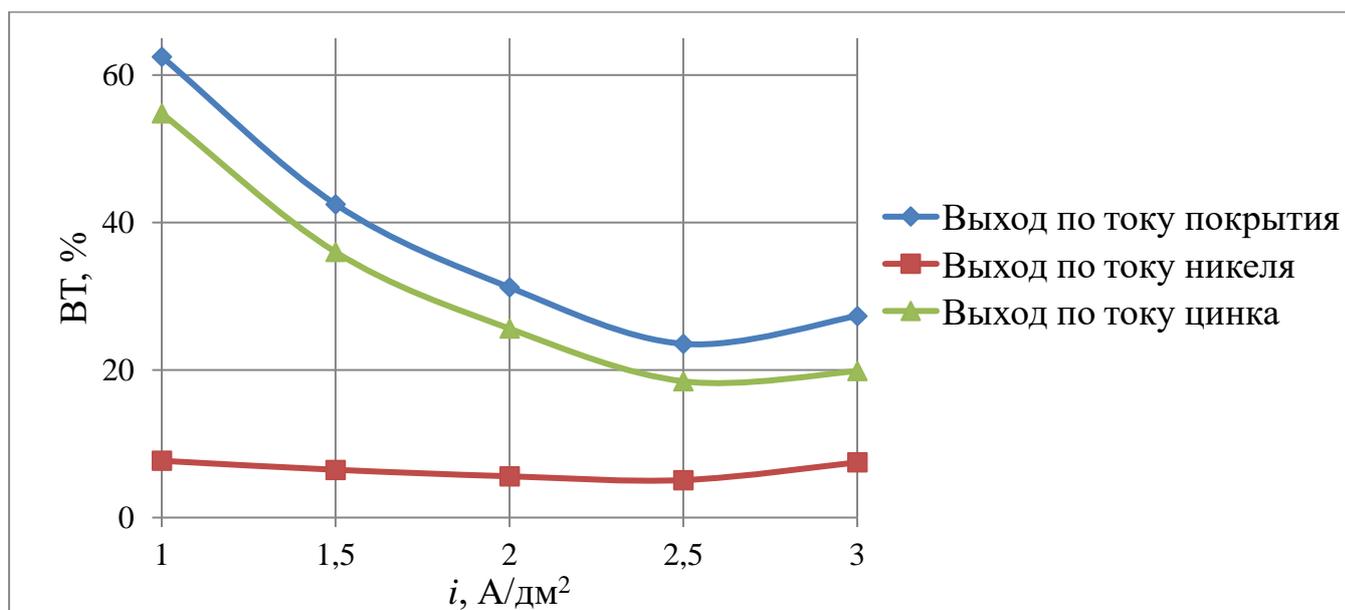


Рис. 2.13. Зависимость выхода по току от плотности тока,  $t = 10$  мин, электролит №4, рН = 2,3

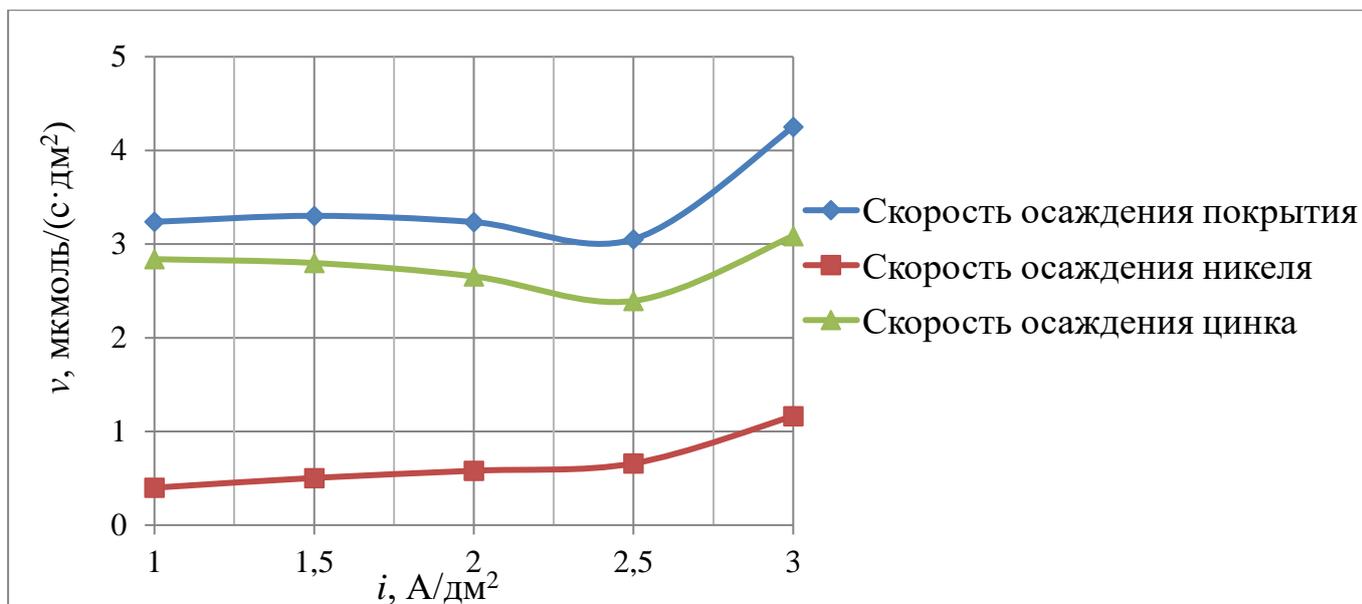


Рис. 2.14. Зависимость скорости осаждения при различных плотностях тока,  $t = 10$  мин, электролит № 4, pH = 2,3

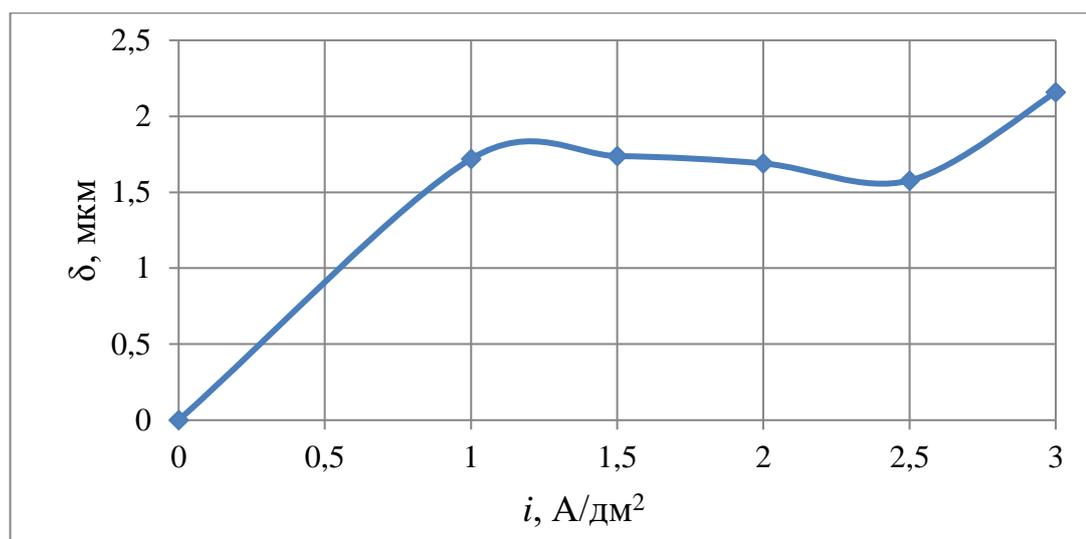
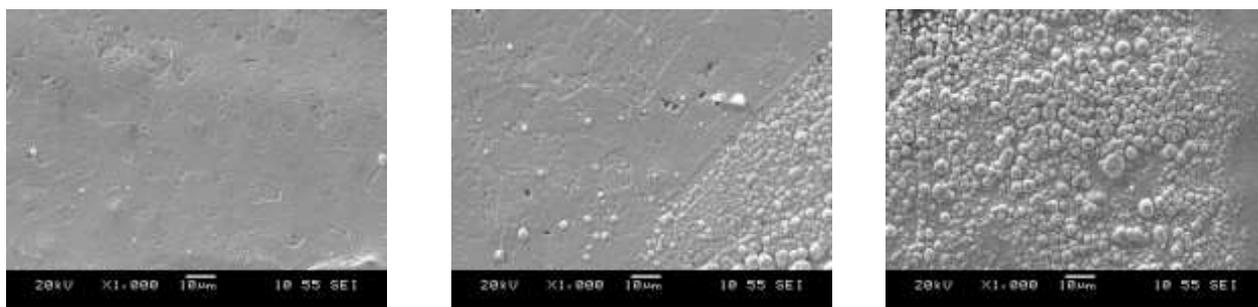


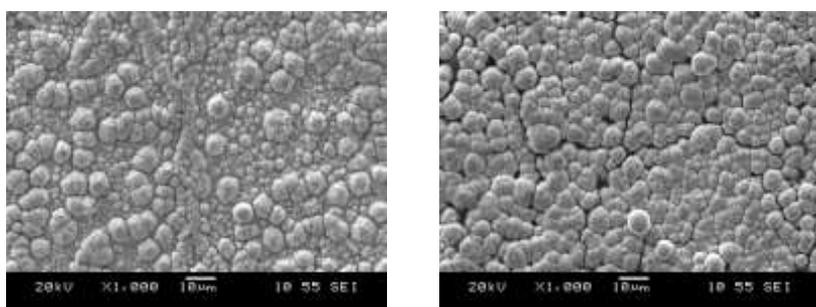
Рис. 2.15. Зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока,  $t = 10$  мин, электролит №4, pH = 2,3

Для оценки влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий были сняты микрофотографии исследованных образцов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (рис. 2.16). Как видно из фотографий, размер зерна сильно возрастает с ростом плотности тока. Влияние плотности тока на форму зерна проявляется в том, что при низких плотностях тока

зерна имеют округлую форму, а при более высоких плотностях тока наблюдается тенденция к образованию кристаллоподобных поверхностей.



а)  $i = 1,0 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  б)  $i = 1,5 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  в)  $i = 2,0 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$



г)  $i = 2,5 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  д)  $i = 3,0 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Рис. 2.16. Микрофотографии поверхности осажденный покрытий при различных плотностях тока

## Электролит №5

Применив ячейку Хулла, мы подобрали рабочую плотность тока для электролита №5 (табл. 2.6), равную 1,0 – 3,5 А/дм<sup>2</sup>. С полученной плотностью тока был проведен ряд опытов. Результаты приведены на рис. 2.17 – 2.20.

Из графика на рис. 2.16 видно, что выход по току никеля и цинка, с увеличением плотности тока увеличиваются, что сопровождается увеличением выхода по току покрытия.

По графику из рис. 2.17 можно сделать вывод, что скорости осаждения никеля и цинка, с увеличением плотности тока увеличиваются, что сопровождается увеличением скорости осаждения покрытия. При этом на скорость осаждения цинка повышение плотности тока влияет сильнее, чем на скорость осаждения никеля.

Состав и концентрация электролита №5

Электролит №5	
Состав	Концентрация
Никель (II) сернокислый 7-водный $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,12 моль/л
Хлорид цинка $\text{ZnCl}_2$	0,02 моль/л
Лимонная кислота $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ , г/л	5 г/л
рН раствора	2,1

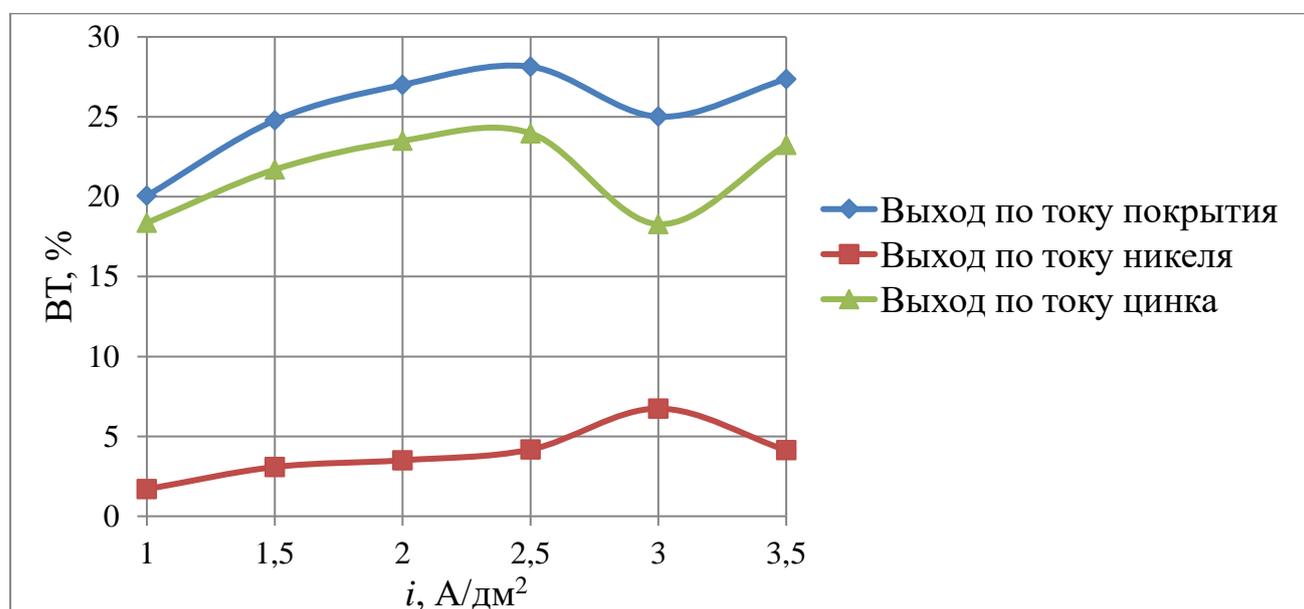


Рис. 2.17. Зависимость выхода по току от плотности тока,

$t = 10$  мин, электролит №5, рН = 2,1

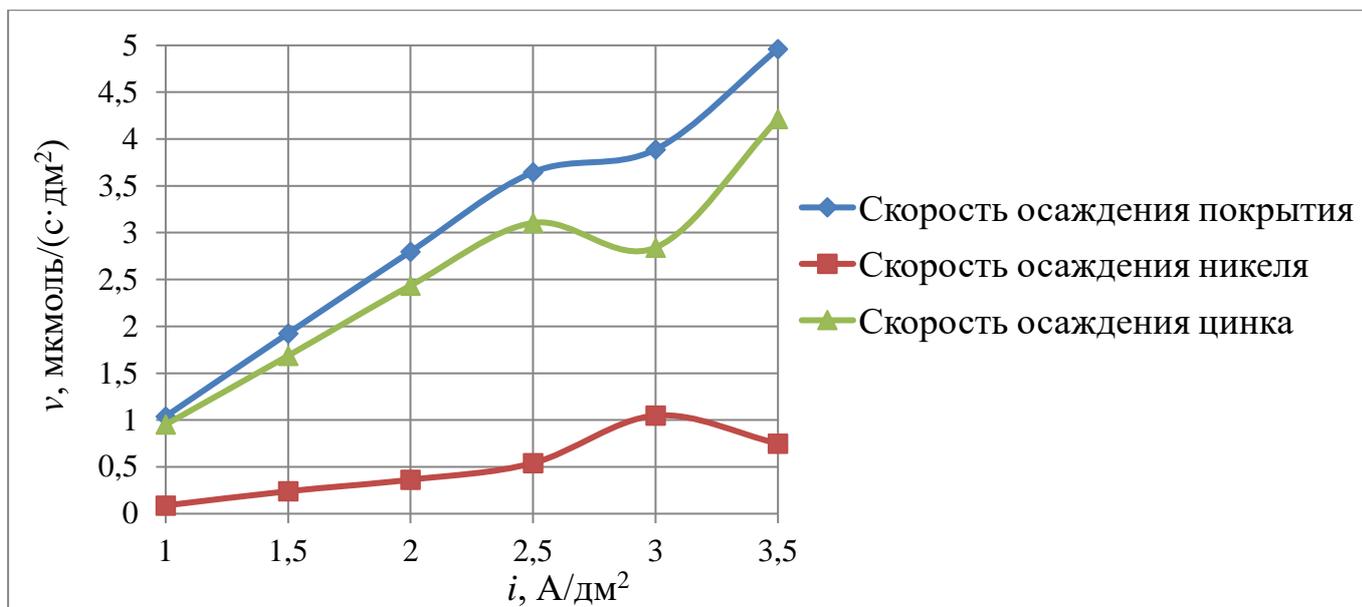


Рис. 2.18. Зависимость скорости осаждения при различных плотностях тока,  $t = 10$  мин, электролит №5, рН = 2,1

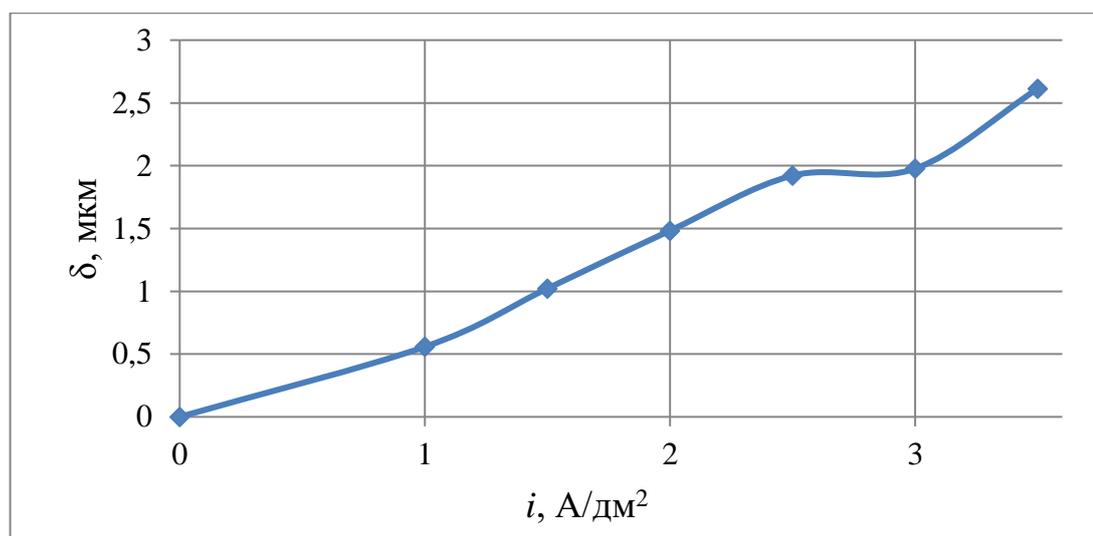
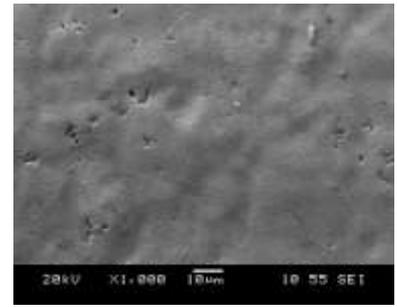
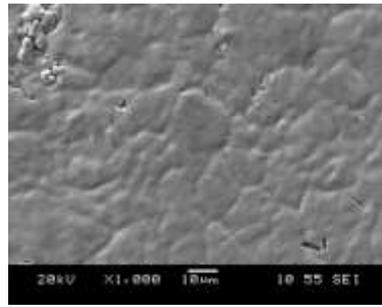
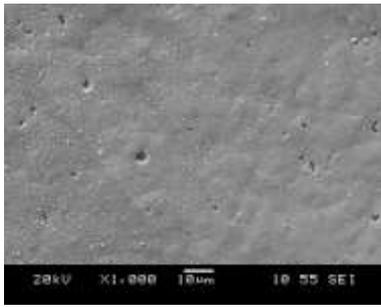
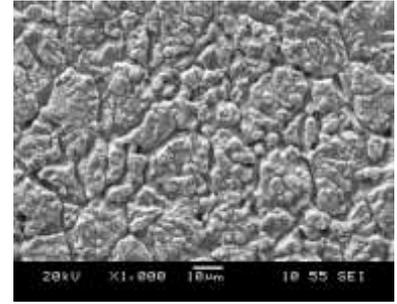
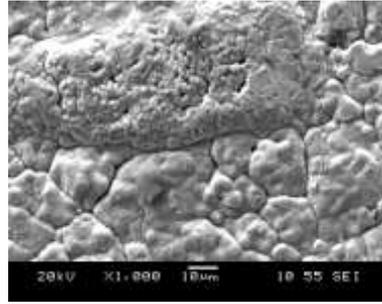
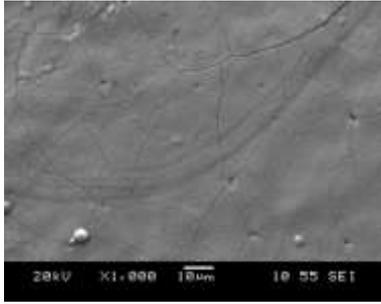


Рис. 2.19. Зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока,  $t = 10$  мин, электролит №5, рН = 2,1

Для оценки влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий были сняты микрофотографии исследованных образцов на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (рис. 2.20).



а)  $i = 1,0 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ °C}$  б)  $i = 1,5 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ °C}$  в)  $i = 2,0 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ °C}$



г)  $i = 2,5 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ °C}$  д)  $i = 3,0 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ °C}$  в)  $i = 3,5 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ °C}$

Рис. 2.20. Микрофотографии поверхности покрытия при различных плотностях тока

На основе полученных данных рис. 2.5–2.20, проведем сравнение используемых электролитов на скорости осаждения никеля, цинка и покрытия.

Проанализировав графики рис. 2.21 – 2.23, можно сделать вывод, что наибольшей скоростью осаждения никеля, цинка и покрытия обладают образцы, осажденные в электролите №4, наименьшей – в электролите № 1.

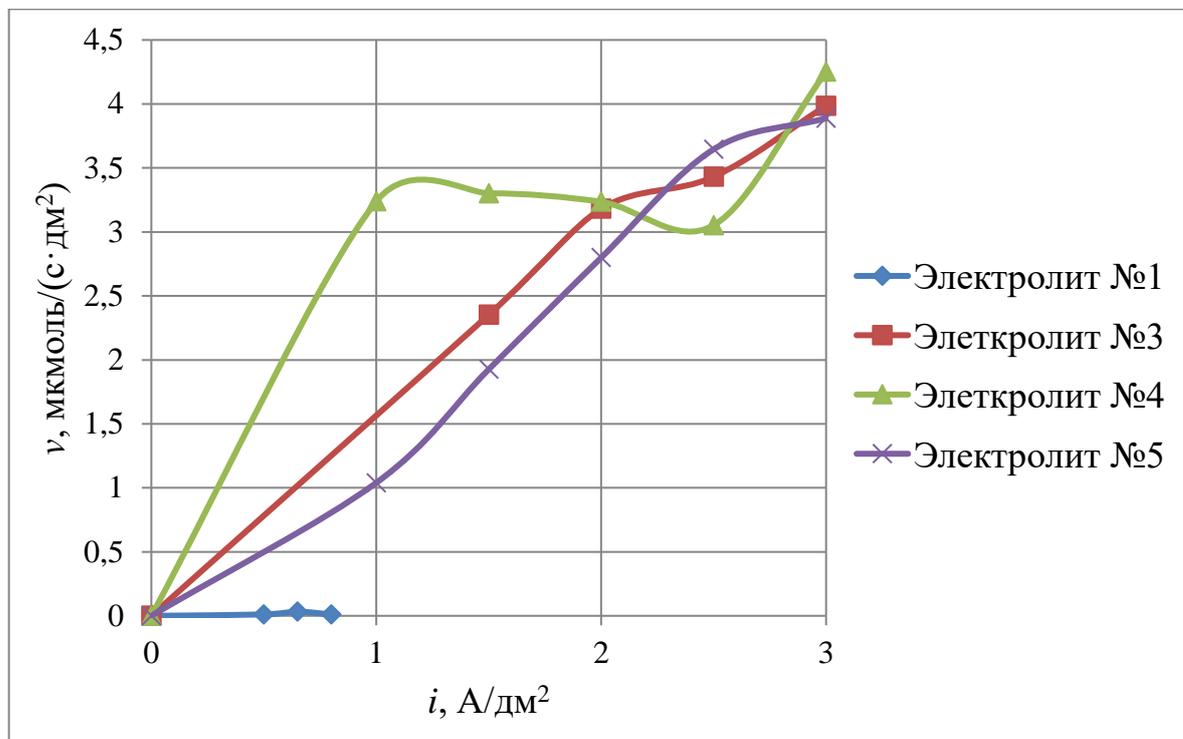


Рис. 2.21. Зависимость скорости осаждения покрытия от плотности от тока,  $t = 1,5–10$  мин, электролит №1, №3, №4, №5, pH = 2,1–4,5

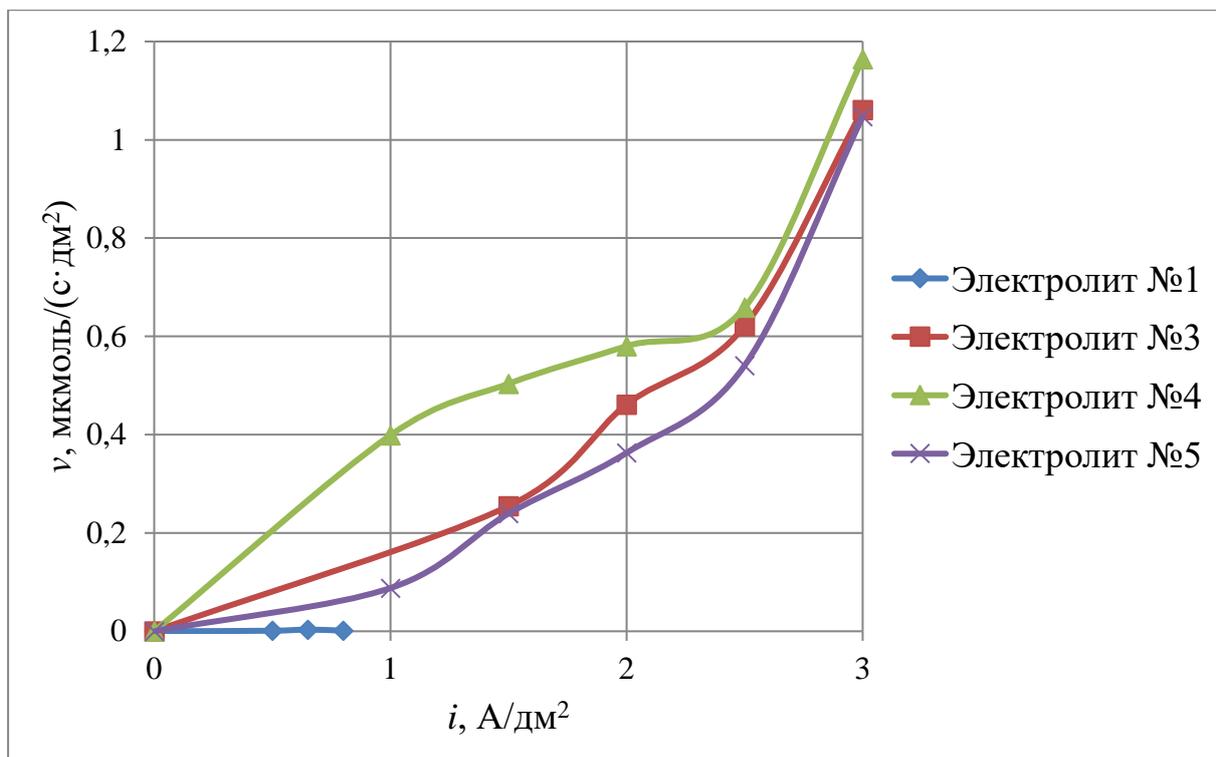


Рис. 2.22. Зависимость скорости осаждения никеля от плотности от тока,  $t = 1,5-10$  мин, электролит №1, №3, №4, №5, pH = 2,1-4,5

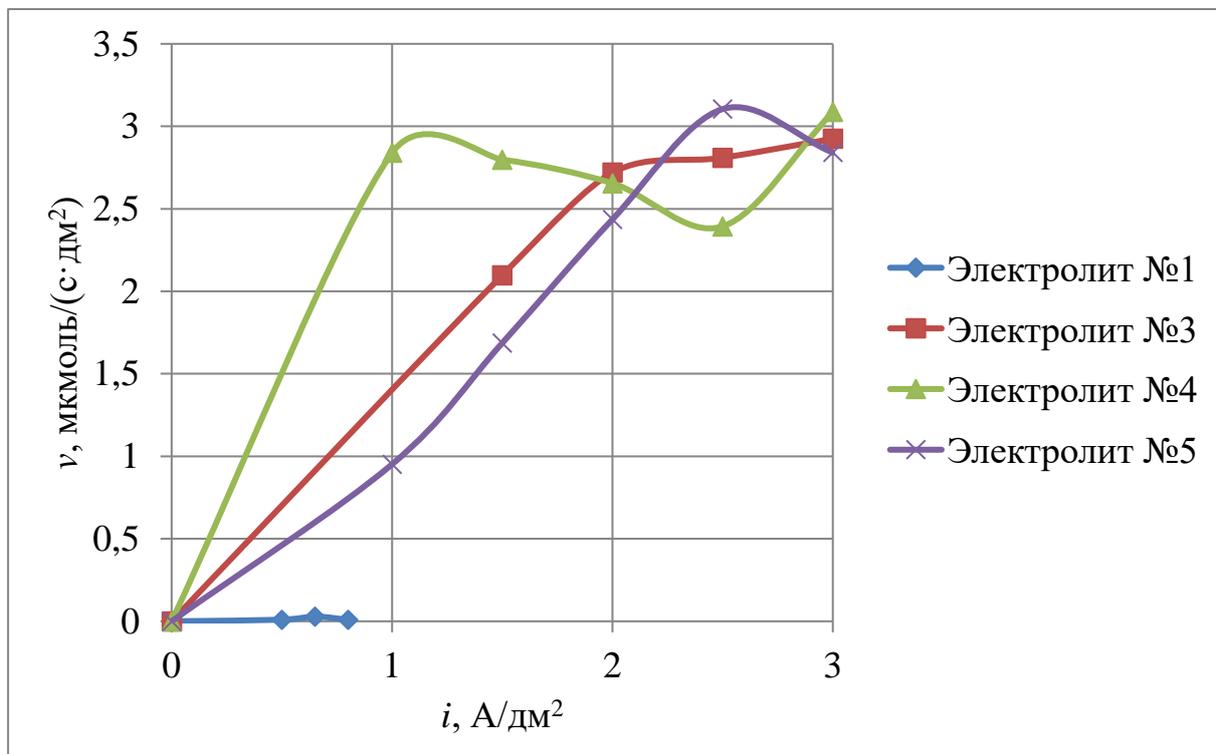


Рис. 2.23. Зависимость скорости осаждения цинка от плотности от тока,  $t = 1,5-10$  мин, электролит №1, №3, №4, №5, pH = 2,1-4,5

### 2.2.2 Влияние перемешивания на состав покрытий

Для поддержания постоянной концентрации раствора у электродов и устранения концентрационной поляризации часто применяют перемешивание электролита.

Для оценки влияния перемешивания на свойства покрытий образцов, осажденных из электролитов, была проведена серия опытов, в которой использовались электролиты №1 и №2. Исходя из результатов экспериментов были построены графики зависимостей свойств покрытий от параметров электроосаждения. Для определения влияния перемешивания были использованы данные опытов с электролитами №1 и №2 при  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $i = 0,5 - 1,0\text{ А/дм}^2$ , с перемешиванием и без перемешивания (Приложение 1).

С данными по выходу тока, скорости осаждения никеля, цинка, покрытия, а также микрофотографиям поверхности образцов, осажденных в электролите №1 (табл. 2.2, 2.3) без перемешивания, можно ознакомиться на рис. 2.5–2.8.

#### Электролит №1

В электролите №1 буферной добавкой служила борная кислота (табл. 2.3).

Используя ячейку Хулла, нами была подобрана рабочая плотность тока для электролита №1, которая равна  $0,5 - 0,95\text{ А/дм}^2$ . С рабочей плотностью тока был проведён ряд опытов. Результаты приведены на рис. 2.24 – 2.27.

Из рис. 2.24 можно заметить, что с увеличением плотности тока увеличивается выход по току никеля и цинка. Выход по току покрытия с увеличением плотности тока также увеличивается.

Из графика на рис. 2.25 видно, что скорость осаждения никеля и цинка с увеличением плотности тока увеличивается, что сопровождается ростом скорости осаждения покрытия.

По графику на рис. 2.26, можно сделать вывод, что толщина осажденного покрытия, с увеличением плотности тока, увеличивается.

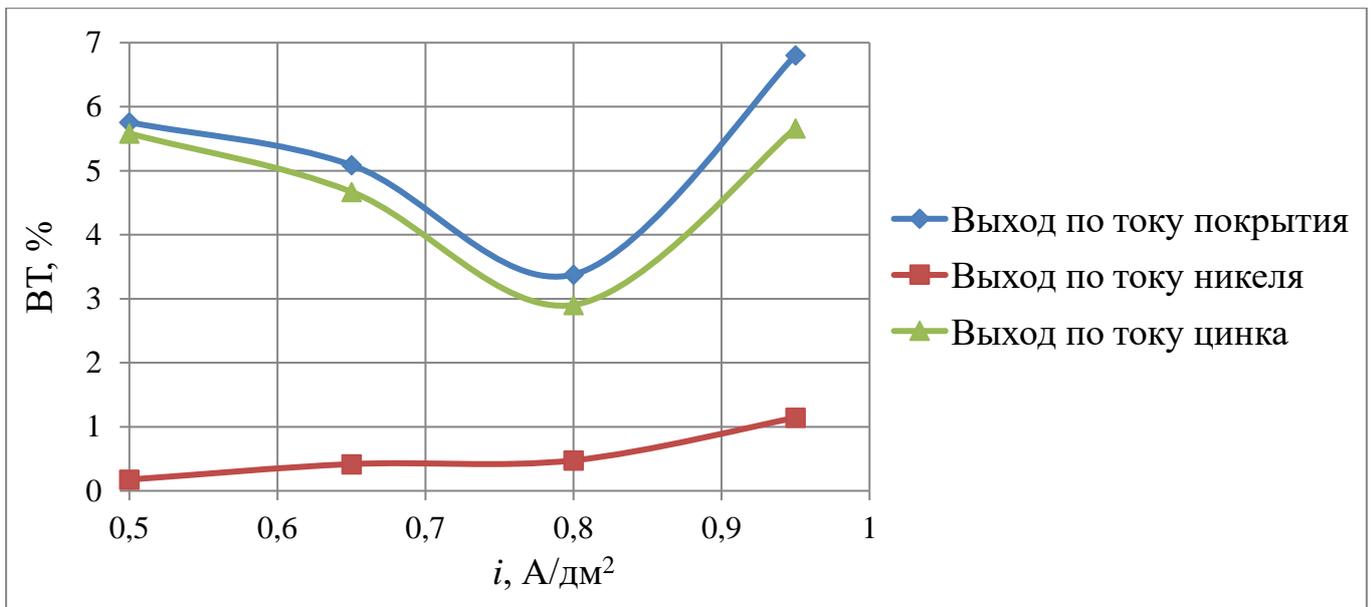


Рис. 2.24. Зависимость выхода от плотности тока ,  $t = 1,5$  мин, электролит №1,  $\text{pH} = 4,5$ , с перемешиванием

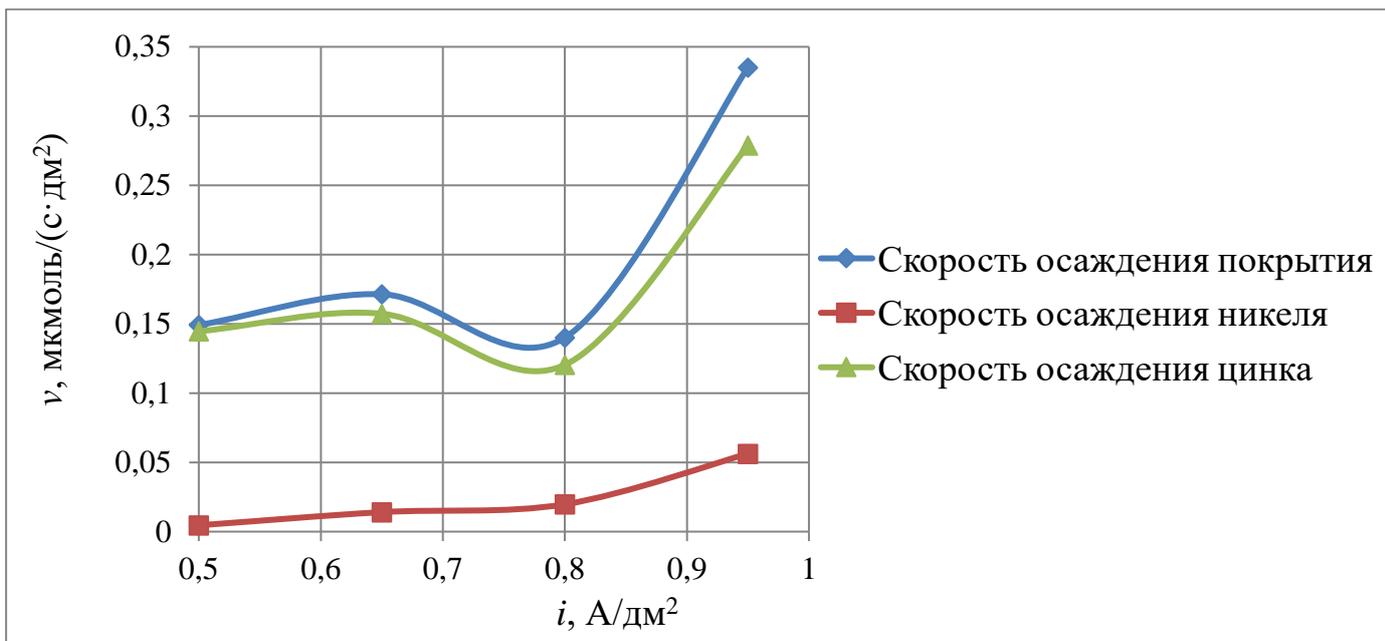


Рис. 2.25. Зависимость скорости осаждения никеля, цинка и покрытия от плотности тока ,  $t = 1,5$  мин, электролит №1,  $\text{pH} = 4,5$ , с перемешиванием

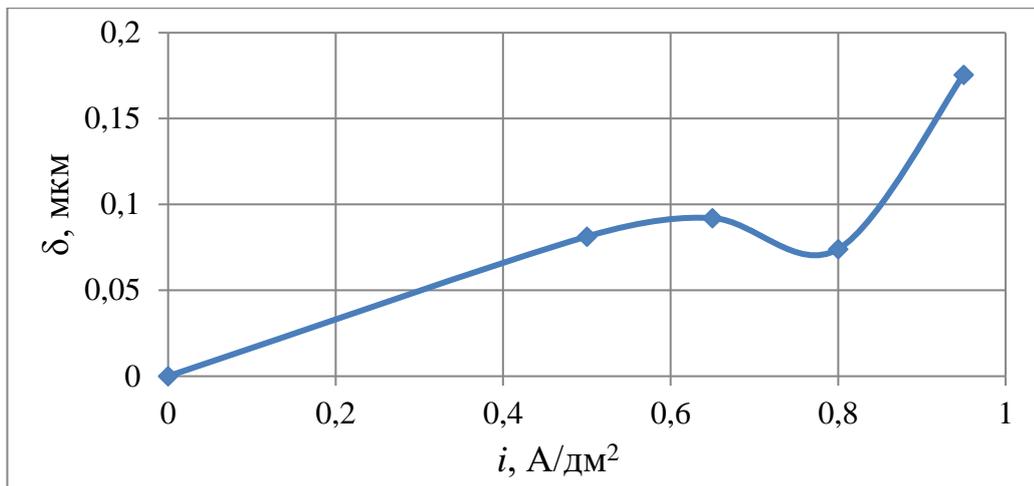
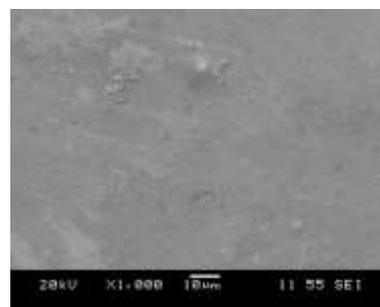
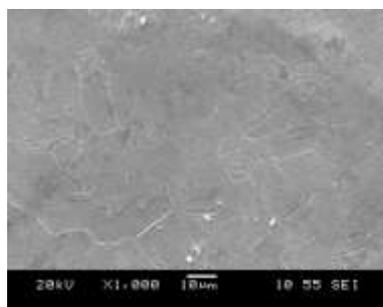
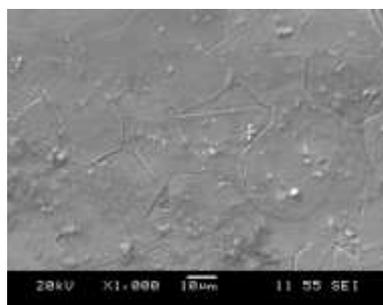


Рис. 2.26. Зависимость толщины осаденного покрытия от плотности тока ,  
 $t = 1,5$  мин, электролит №1, рН = 4,5, с перемешиванием

Проанализируем микрофотографии исследованных образцов для оценки влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осаденных покрытий. Микрофотографии получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (рис. 2.27). Анализ фотографий показал, что все покрытия имеют мелкозернистую структуру.



а)  $i = 0,5 \text{ А/дм}^2, T = 20 \text{ °С}$  б)  $i = 0,65 \text{ А/дм}^2, T = 20 \text{ °С}$



в)  $i = 0,8 \text{ А/дм}^2, T = 20 \text{ °С}$  г)  $i = 0,95 \text{ А/дм}^2, T = 20 \text{ °С}$

Рис. 2.27. Микрофотографии поверхностей осаденных покрытий при различных плотностях тока с перемешиванием электролита №1

По данным рис. 2.5–2.8 и 2.24–2.28 сравним скорости осаждения никеля и цинка с перемешиванием и без перемешивания электролита №1.

Из зависимостей скоростей осаждения цинка, никеля от плотности тока (рис. 2.29 – 2.30), видно, что перемешивание повышает скорости их осаждения. Расчетная толщина покрытия увеличивается с ростом плотности тока при перемешивании сильнее, чем в электролите без перемешивания, так как за счет перемешивания увеличивается доля цинка в покрытии и скорость осаждения (рис. 2.31).

Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что осаждение цинка происходит в диффузионном или диффузионно-кинетическом режиме.

Также, при перемешивании электролита можно заметить увеличение выхода по току цинка и никеля (рис. 2.32 – 2.33).

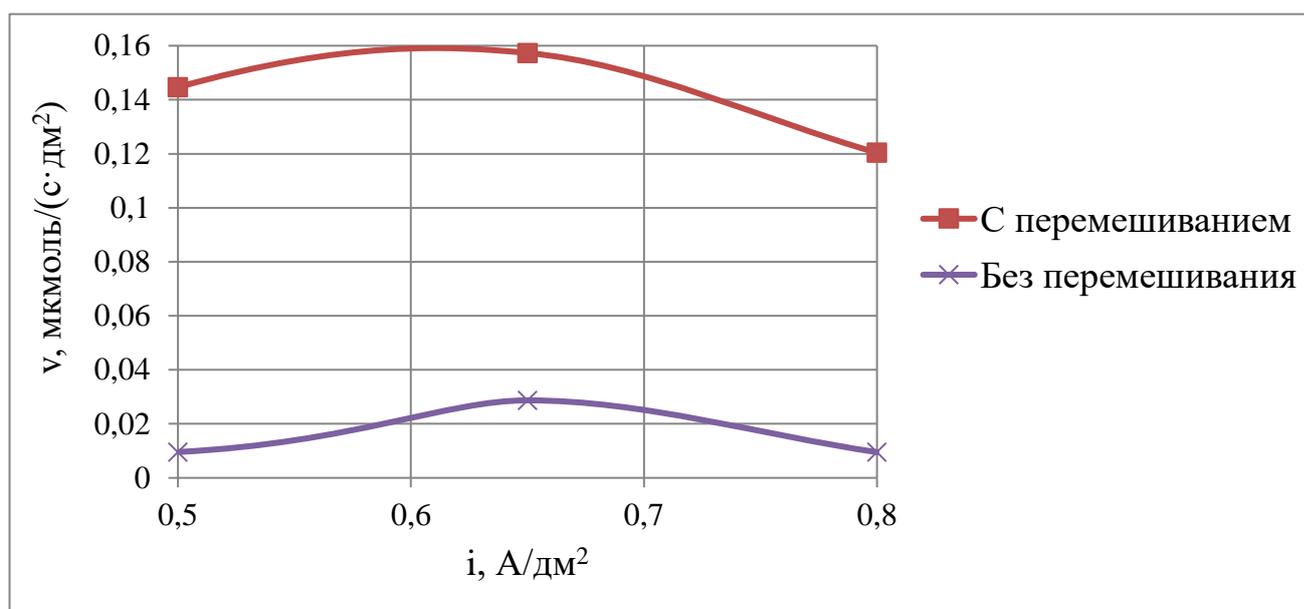


Рис. 2.29. Зависимость скорости осаждения цинка от плотности тока,  $t = 1,5$  мин, электролит №1, рН = 4,5, с перемешиванием и без перемешивания

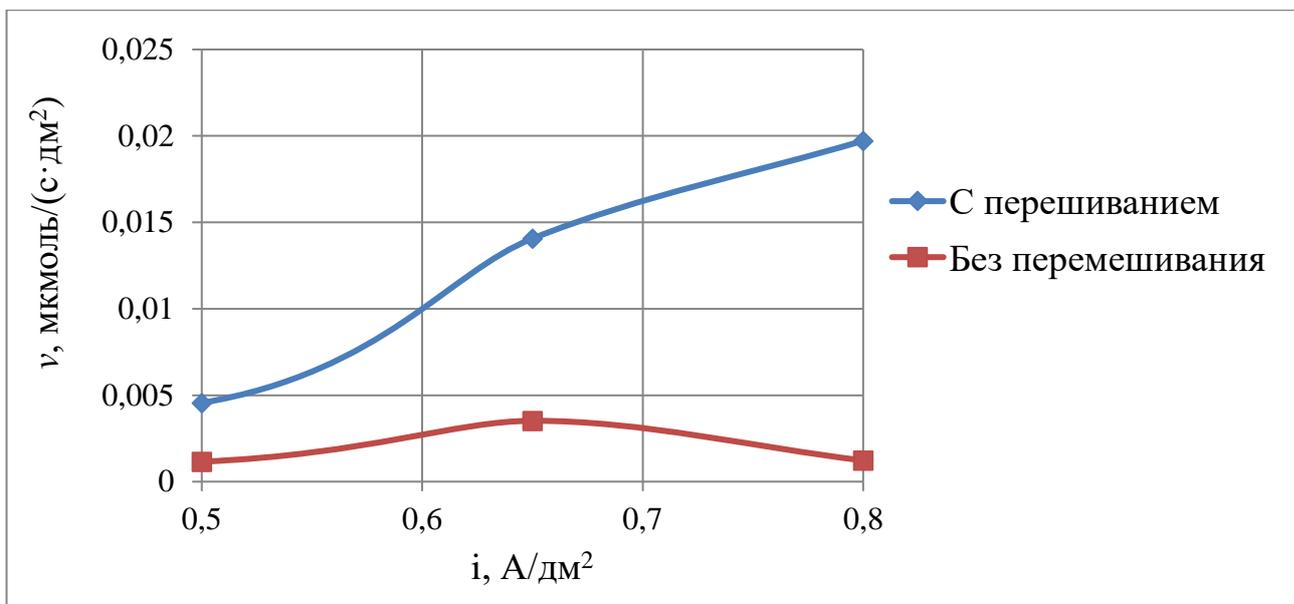


Рис. 2.30. Зависимость скорости осаждения никеля от плотности тока,  $t = 1,5$  мин, электролит №1, рН = 4,5, с перемешиванием и без перемешивания

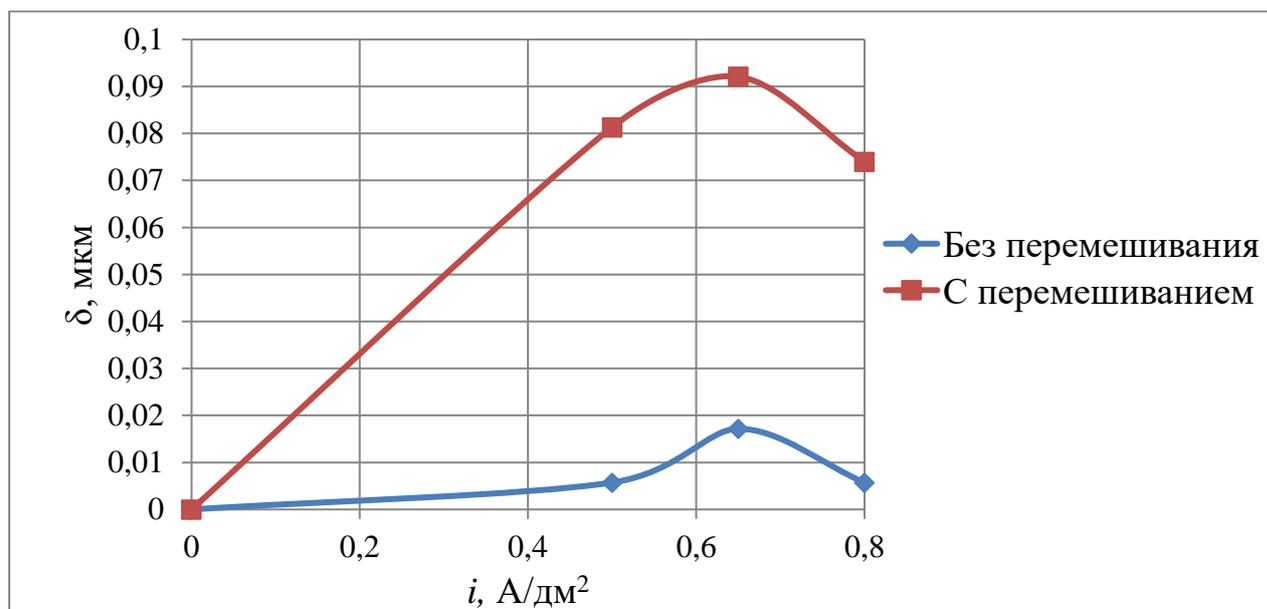


Рис. 2.31. Зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока,  $t = 1,5$  мин, электролит №1, рН = 4,5, с перемешиванием и без перемешивания

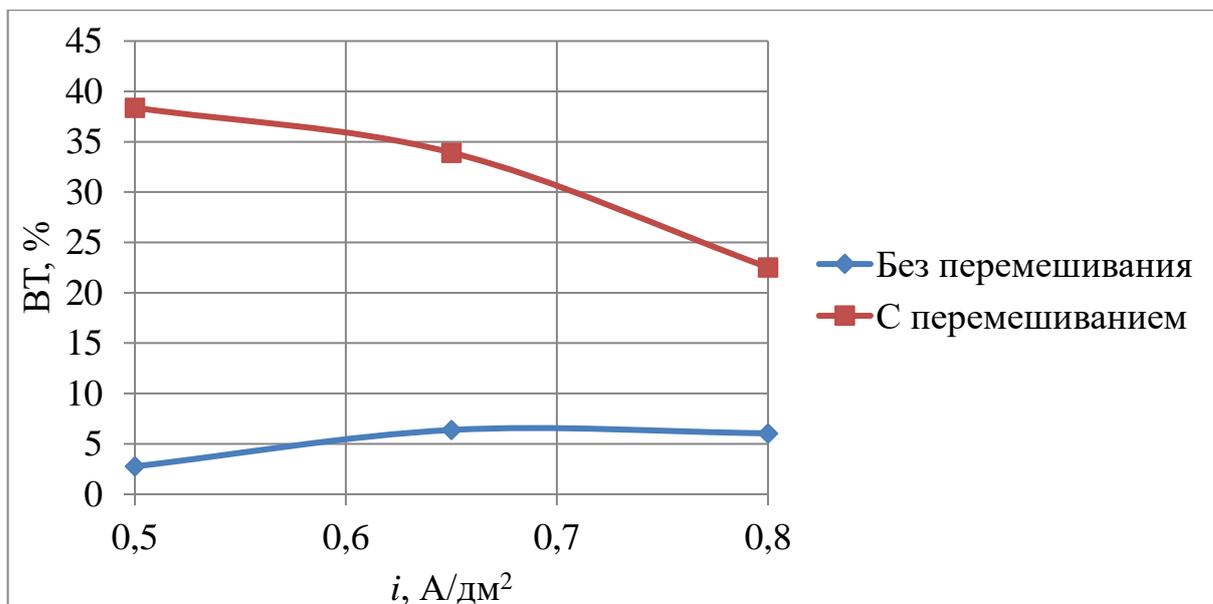


Рис. 2.32. Зависимость выхода по току цинка от плотности тока ,  
 $t = 1,5$  мин, электролит №1, рН = 4,5, с перемешиванием и без перемешивания

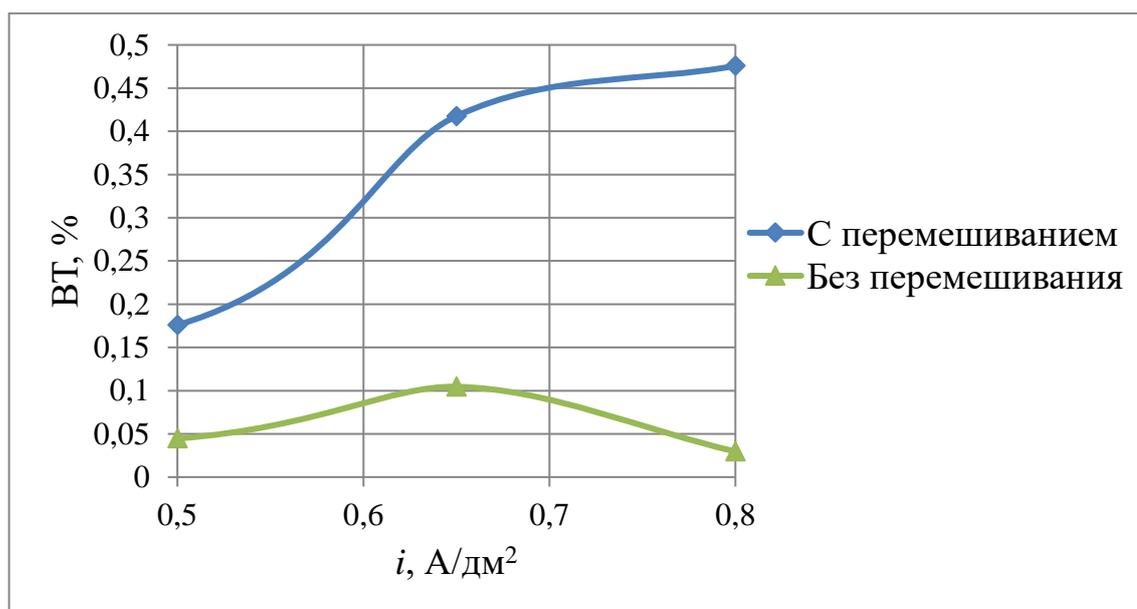


Рис. 2.33. Зависимость выхода по току никеля от плотности тока,  
 $t = 1,5$  мин, электролит №1, рН = 4,5, с перемешиванием и без перемешивания

## Электролит №2

Для уменьшения выхода водорода и получения покрытий без дефектов в электролит №2 был добавлен глицин (табл. 2.7).

Используя ячейку Хулла, была подобрана рабочая плотность тока для электролита №2, которая равна  $1,0 \text{ А/дм}^2$ . С данной плотностью тока был проведён ряд экспериментов в интервале времени  $t = 1,5 - 5$  мин без перемешивания электролита. Результаты приведены на рис. 2.34 – 2.37.

Проанализировав графики на рис. 2.34, можно сделать вывод, что с увеличением времени осаждения при  $i=1 \text{ А/дм}^2$  выход по току цинка и покрытия практически не изменился. Выход по току никеля увеличился.

Из рис. 2.35 можно заметить, что с увеличением времени осаждения увеличивается скорость осаждения никеля. Скорости осаждения цинка и покрытия практически не изменяются.

Толщина осажденного покрытия, с увеличением времени осаждения, также увеличивается (рис. 2.36).

Таблица 2.7

Состав и концентрация электролита №2

Электролит №2	
Состав	Концентрация
Никель (II) сернокислый 7-водный $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , моль/л	0,09
Хлорид цинка $\text{ZnCl}_2$ , моль/л	0,015
Борная кислота $\text{H}_3\text{BO}_3$ , г/л	15
Глицин $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ , г/л	0,5
рН раствора	4,9

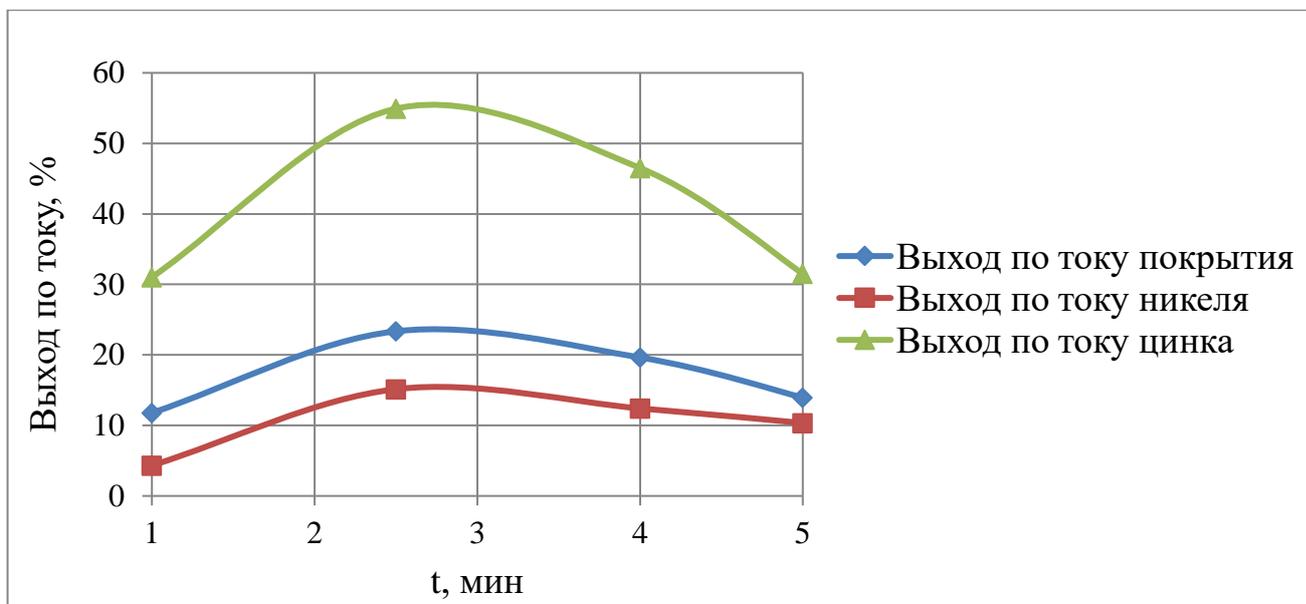


Рис. 2.34. Зависимость выхода по току от времени осаждения, электролит №2, рН = 4,9, без перемешивания

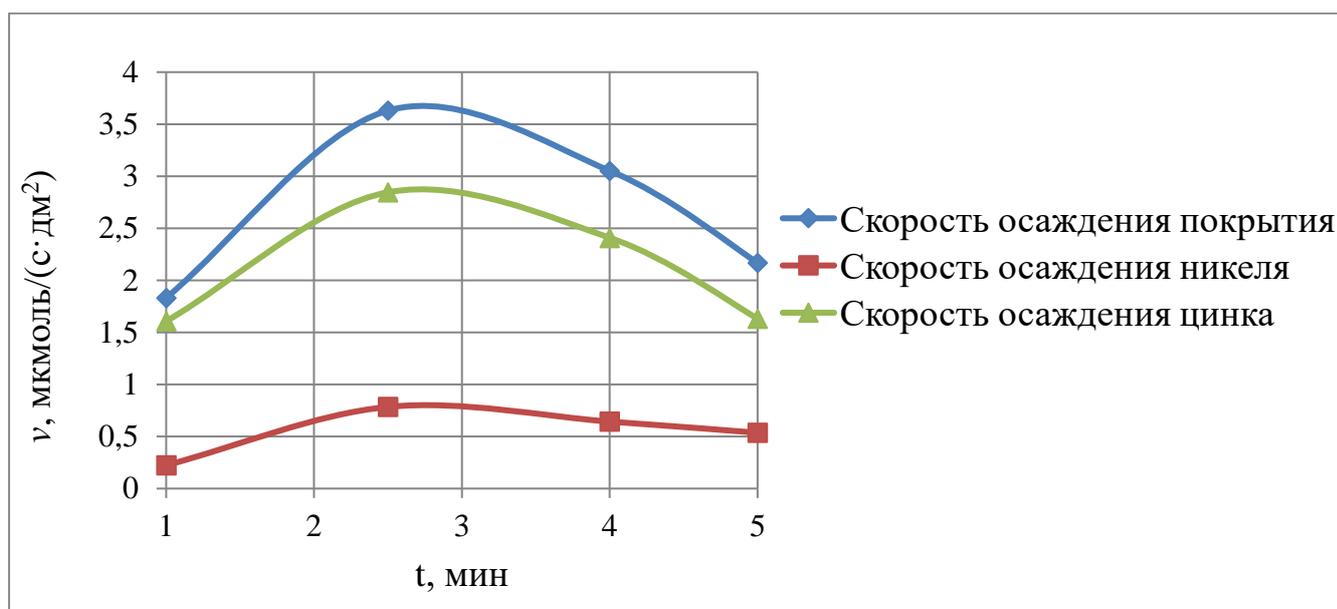


Рис. 2.35. Зависимость скорости осаждения цинка, никеля и покрытия от времени осаждения, электролит №2, рН = 4,9, без перемешивания

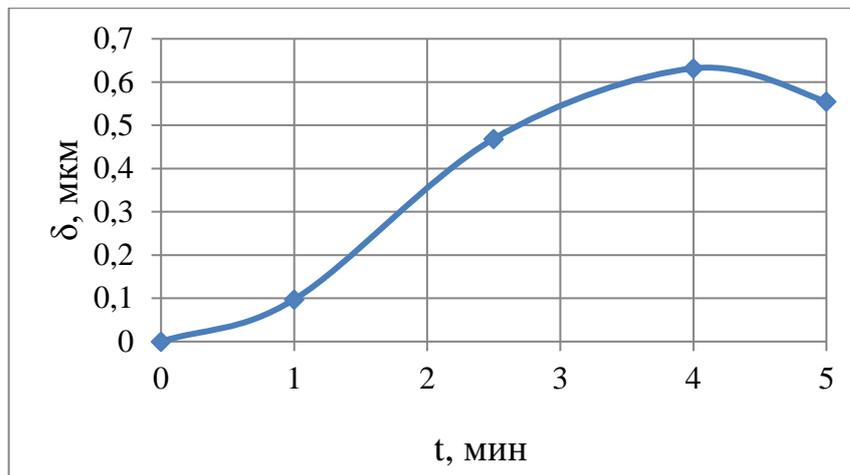
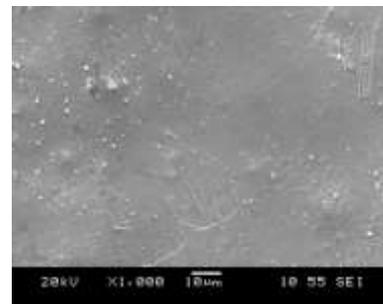
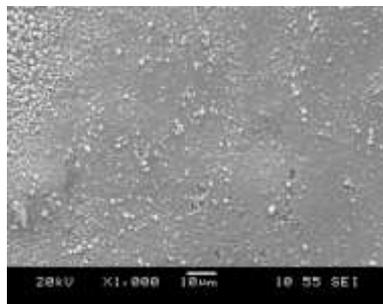
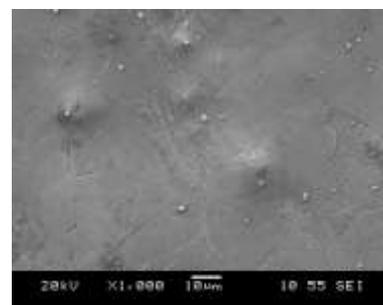
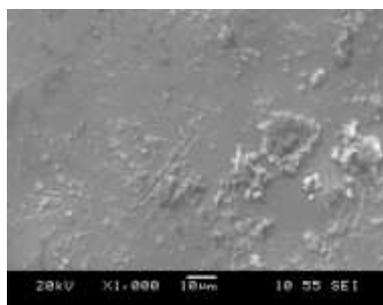


Рис. 2.36. Зависимость толщины осаденного покрытия от времени осаждения, электролит №2, рН = 4,9, без перемешивания

Проведем анализ микрофотографий исследованных образцов для оценки влияния времени осаждения на микрорельеф поверхности осаденных покрытий (рис. 2.37). Анализ показал, что на мелкозернистой поверхности присутствуют глобулярные образования, количество которых с увеличением времени осаждения, уменьшается.



а)  $t = 1,5$  мин,  $i = 1$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 20$  °С    б)  $t = 2,5$  мин,  $i = 1$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 20$  °С



в)  $t = 4$  мин,  $i = 1$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 20$  °С    г)  $t = 5$  мин,  $i = 1$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 20$  °С

Рис. 2.37. Микрофотографии поверхности покрытия при различном времени осаждения без перемешивания электролита №2

Подобрав рабочую плотность тока, посредством использования ячейки Хулла, для электролита №2 (табл. 2.6), мы провели ряд опытов в интервале времени  $t = 1,5-6$  мин с перемешиванием электролита. Полученное значение плотности тока –  $1,0 \text{ А/дм}^2$ . Результаты приведены на рис. 2.38 – 2.41.

Проанализировав график рис. 2.38, можно сделать вывод, что в интервале  $t = 1,5-6$  мин при  $i=1 \text{ А/дм}^2$  идет уменьшение выхода по току цинка и покрытия. Выход по току никеля незначительно увеличился.

Из рис. 2.39 можно сделать вывод, что с увеличением времени осаждения незначительно увеличивается скорость осаждения никеля. Скорости осаждения цинка и покрытия уменьшаются.

Из графика на рис. 2.40 видно, что толщина осажденного покрытия, с увеличением времени осаждения, увеличивается.

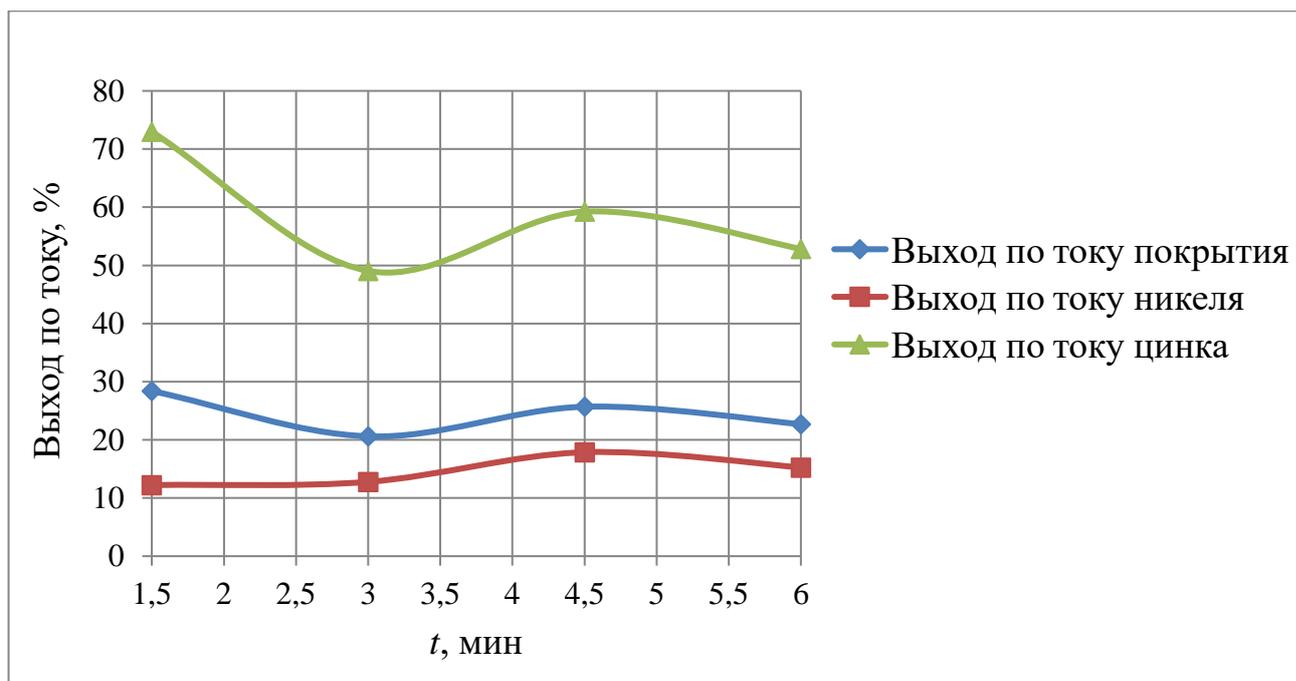


Рис. 2.38. Зависимость выхода по току от времени осаждения,  $i=1 \text{ А/дм}^2$ , электролит №2,  $\text{pH} = 4,9$ , с перемешиванием

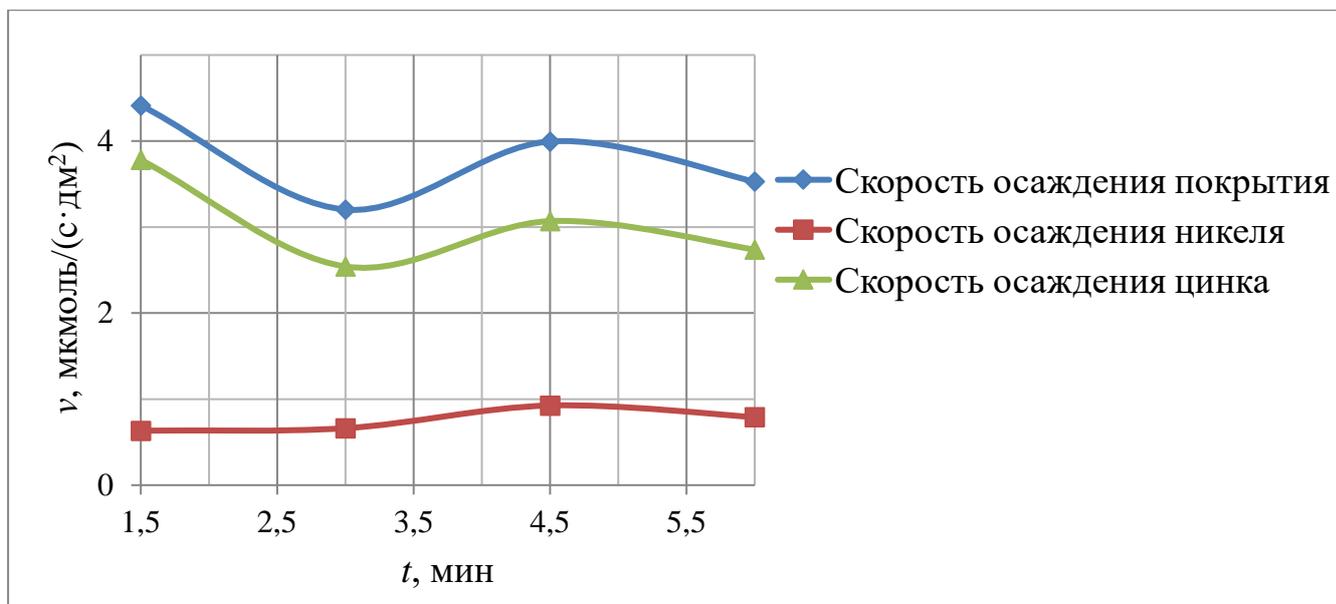


Рис. 2.39. Зависимость скорости осаждения цинка, никеля и покрытия от времени осаждения,  $i=1$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №2, рН = 4,9, с перемешиванием

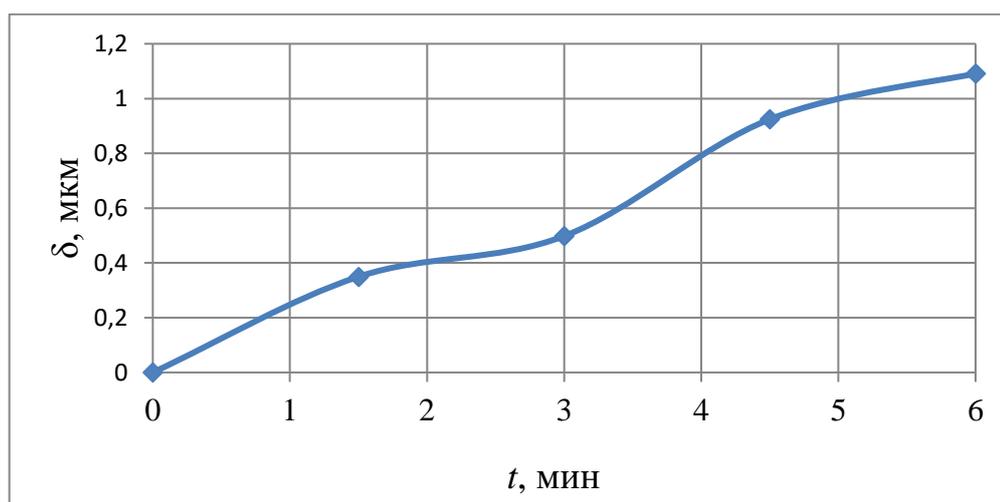
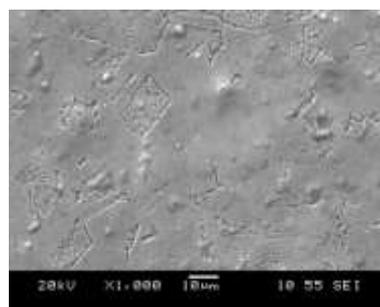
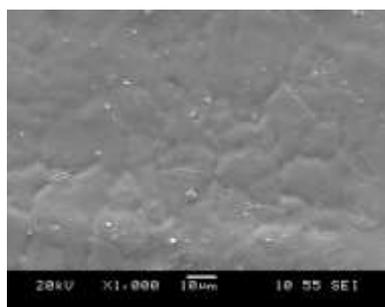
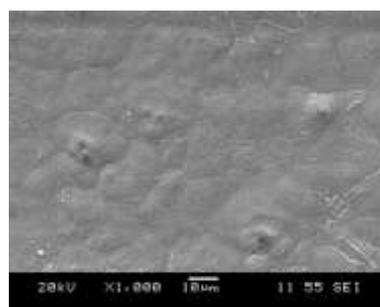
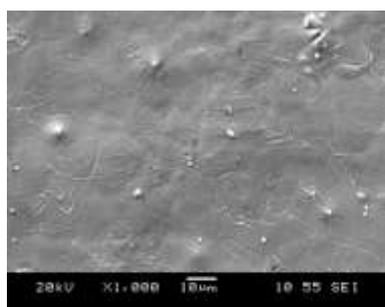


Рис. 2.40. Зависимость толщины осажденного покрытия от времени осаждения,  $i=1$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №2, рН = 4,9, с перемешиванием

Анализ микрофотографий поверхности осажденных покрытий, полученных на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV, показал, что образцы имеют мелкозернистую структуру с небольшим количеством сферических образований, количество которых с увеличением времени осаждения уменьшается (рис. 2.41).



а)  $t = 1,5$  мин,  $i = 1$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 20$  °С    б)  $t = 3,0$  мин,  $i = 1$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 20$  °С



в)  $t = 4,5$  мин,  $i = 1$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 20$  °С    г)  $t = 6,0$  мин,  $i = 1$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 20$  °С

Рис. 2.41. Микрофотографии поверхности покрытия при различном времени осаждения с перемешиванием электролита №2

По данным рис. 2.34 – 2.41, сравним параметры электроосаждения с перемешиванием и без перемешивания электролита №2.

Из зависимостей скоростей осаждения цинка и никеля (рис. 2.42 – 2.43), видно, что перемешивание повышает скорости их осаждения. Расчетная толщина покрытия растёт с увеличением времени осаждения, так как за счет перемешивания увеличивается доля цинка в покрытии и скорость осаждения.

Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что осаждение цинка происходит в диффузионном или диффузионно-кинетическом режиме.

Также, при перемешивании электролита наблюдается увеличение выхода по току никеля и цинка (рис. 2.45–2.46).

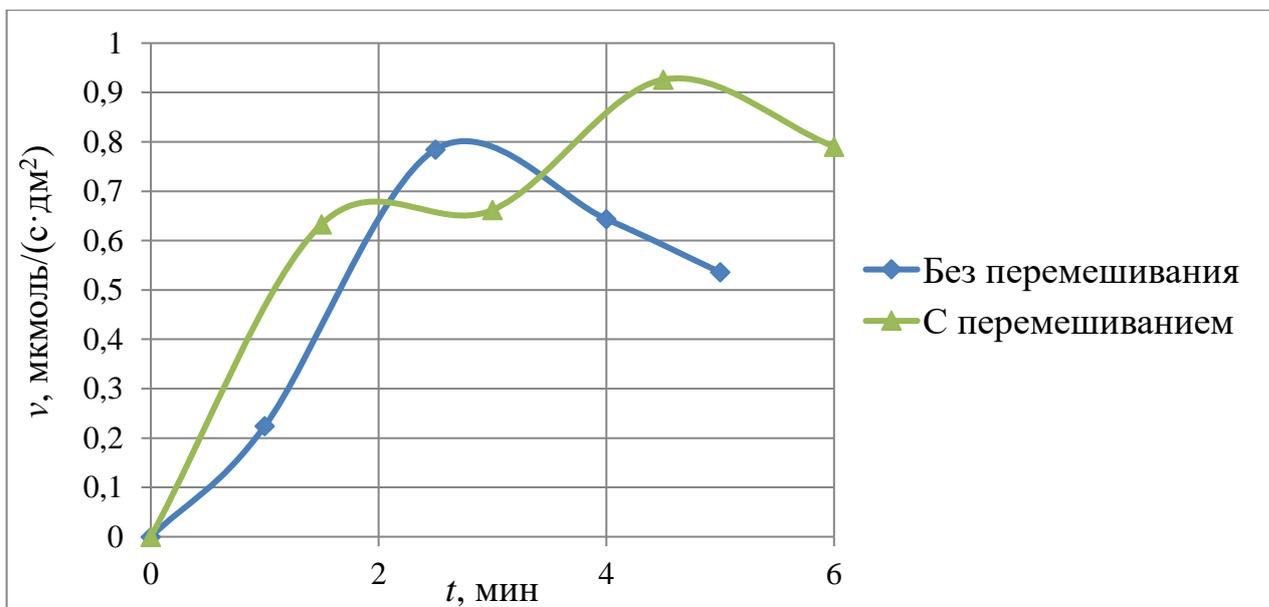


Рис. 2.42. Зависимость скорости осаждения никеля от времени осаждения,  $i=1$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №2, рН = 4,9, с перемешиванием и без перемешивания

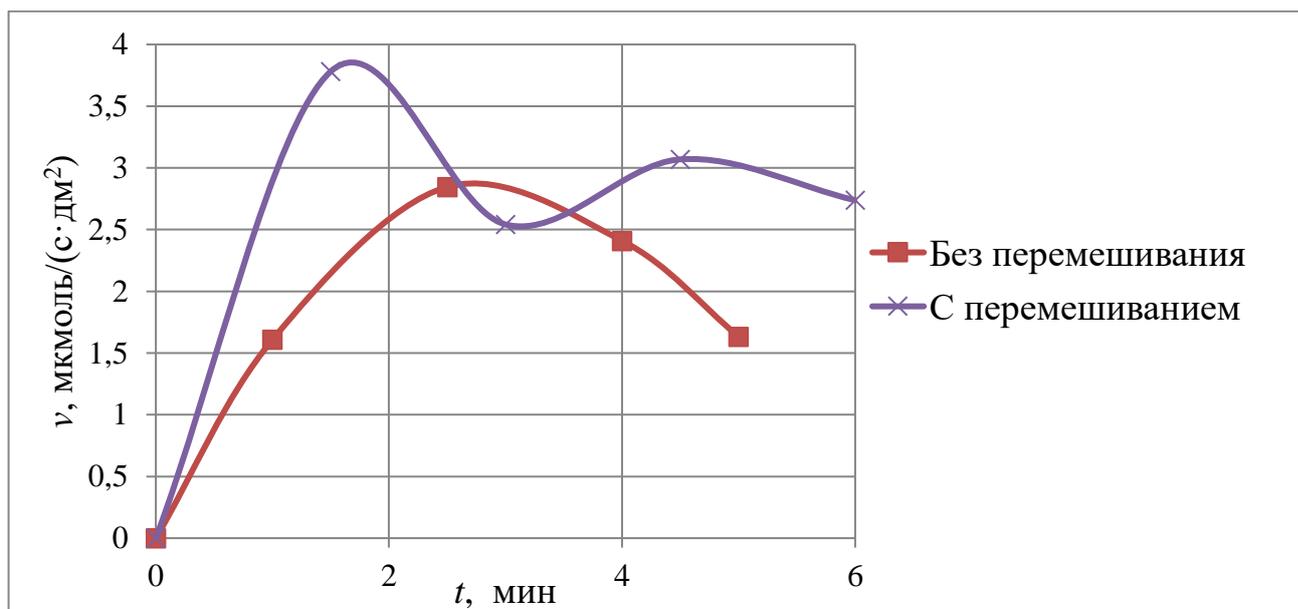


Рис. 2.43. Зависимость скорости осаждения цинка от времени осаждения,  $i=1$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №2, рН = 4,9, с перемешиванием и без перемешивания

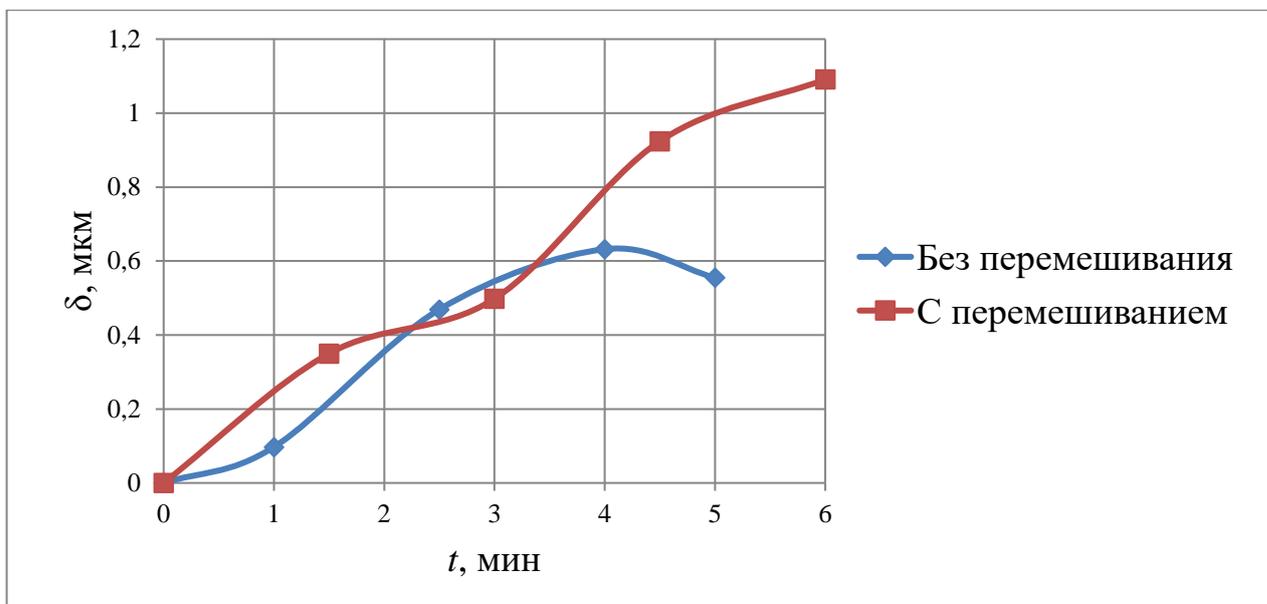


Рис. 2.44. Зависимость толщины осажденного покрытия от времени осаждения,  $i=1$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №2, рН = 4,9, с перемешиванием и без перемешивания

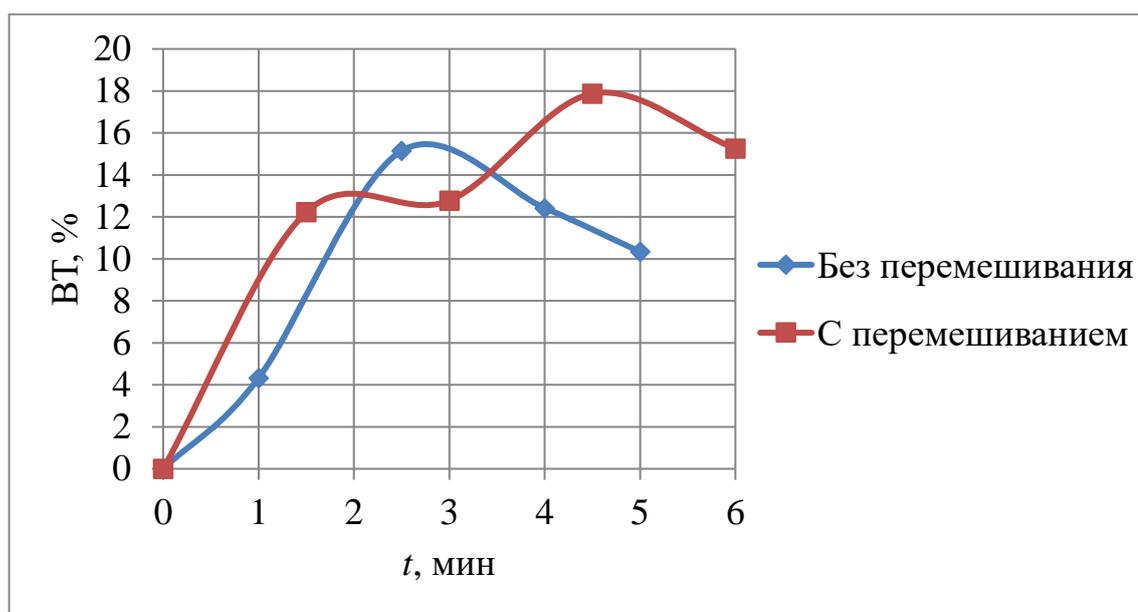


Рис. 2.45. Зависимость выхода по току никеля от времени осаждения,  $i=1$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №2, рН = 4,9, с перемешиванием и без перемешивания

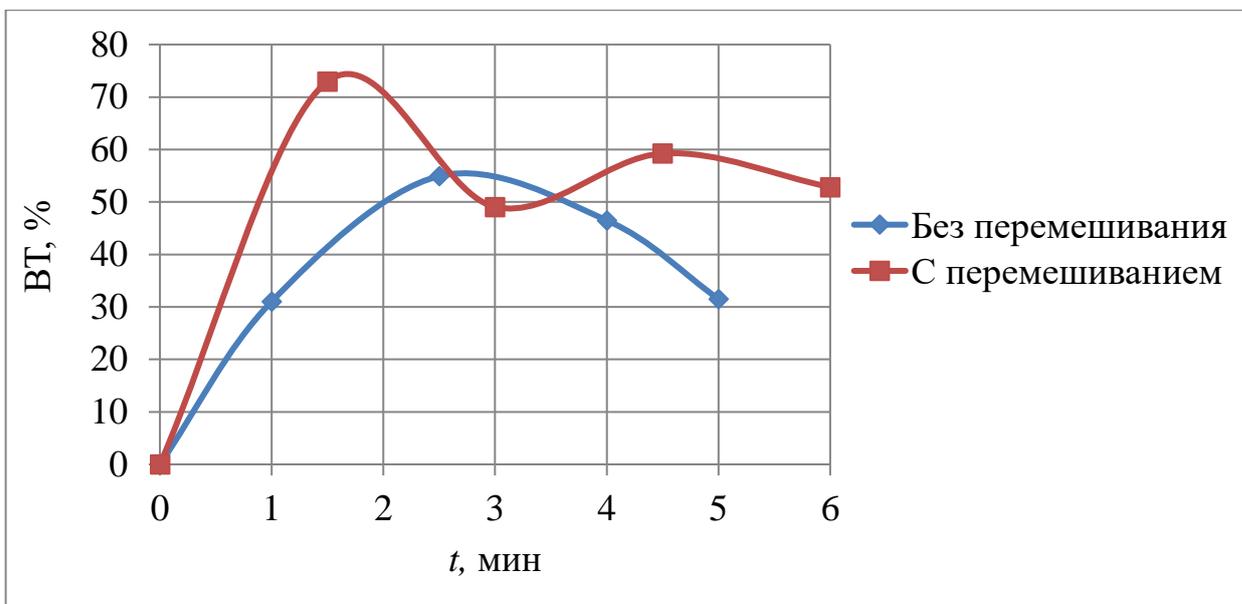


Рис. 2.46. Зависимость выхода по току цинка от времени осаждения,  $i=1$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №2, рН = 4,9, с перемешиванием и без перемешивания

### 2.2.3. Влияние температуры на свойства покрытия

Для оценки влияния температуры на свойства покрытий, осажденных из электролитов, была проведена серия опытов, в которой использовался электролит №5 (Приложение 1). Исходя из результатов экспериментов были построены графики зависимостей свойств покрытий от параметров электроосаждения.

#### Электролит №5

Воспользовавшись ячейкой Хулла, нами была подобрана рабочая плотность тока для электролита №5 (табл. 2.6), которая равна 2,0 А/дм<sup>2</sup>. С данной плотностью тока был проведён ряд опытов в интервале температур  $T = 20 - 70^{\circ}\text{C}$ . Результаты приведены на рис. 2.47 – 2.51.

По рис. 2.47 – 2.48 можно сделать вывод, что с увеличением температуры электролита выход по току никеля, цинка, покрытия, а также скорость их осаждения понижаются.

По рис. 2.50 можно сделать вывод, что с увеличением температуры электролита содержание никеля увеличивается, что сопровождается уменьшением содержания

цинка. Причиной этого может быть то, что повышение температуры электролита снижает поляризацию никеля, повышая скорость его выделения, или уменьшает скорость выделения цинка за счет смещения равновесия процесса осаждения цинка в обратную сторону.

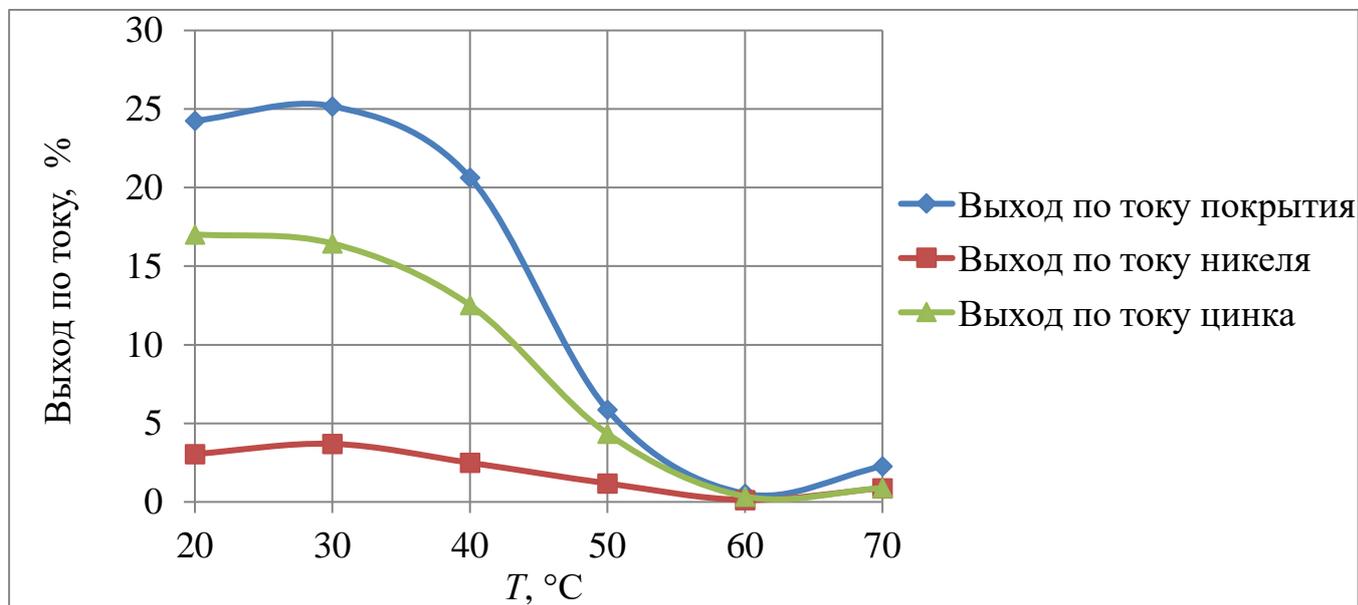


Рис. 2.47. Зависимость выхода по току цинка, никеля и покрытия от температуры электролита,  $i=2$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №5, рН = 2,1

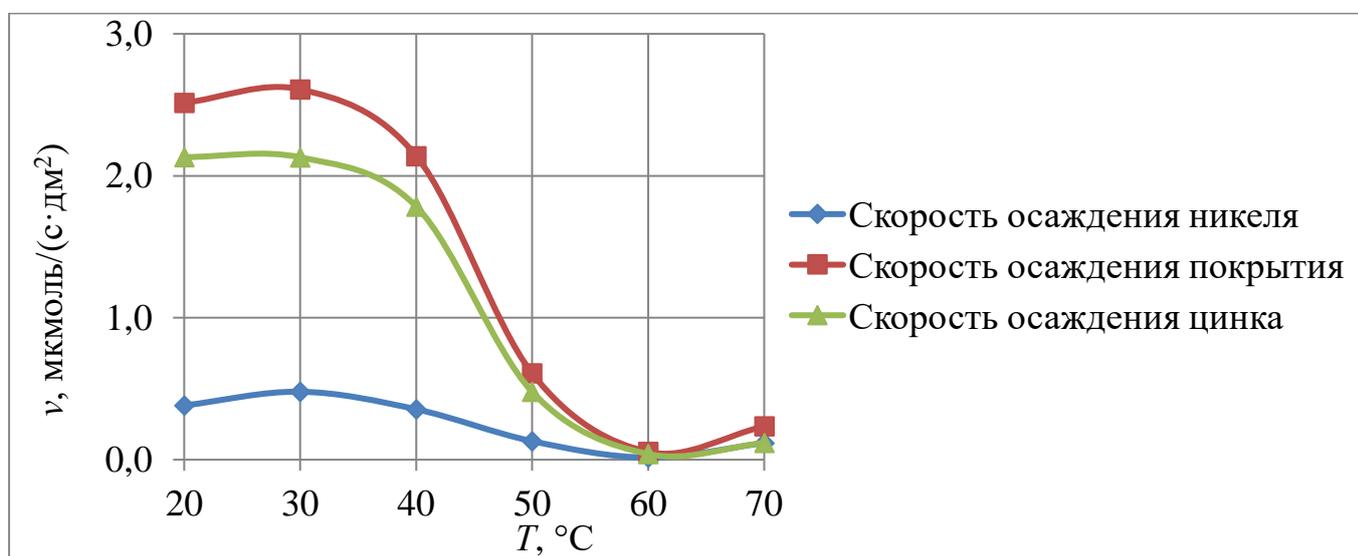


Рис. 2.48. Зависимость скорости осаждения цинка, никеля и покрытия от температуры электролита,  $i=2$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №5, рН = 2,1

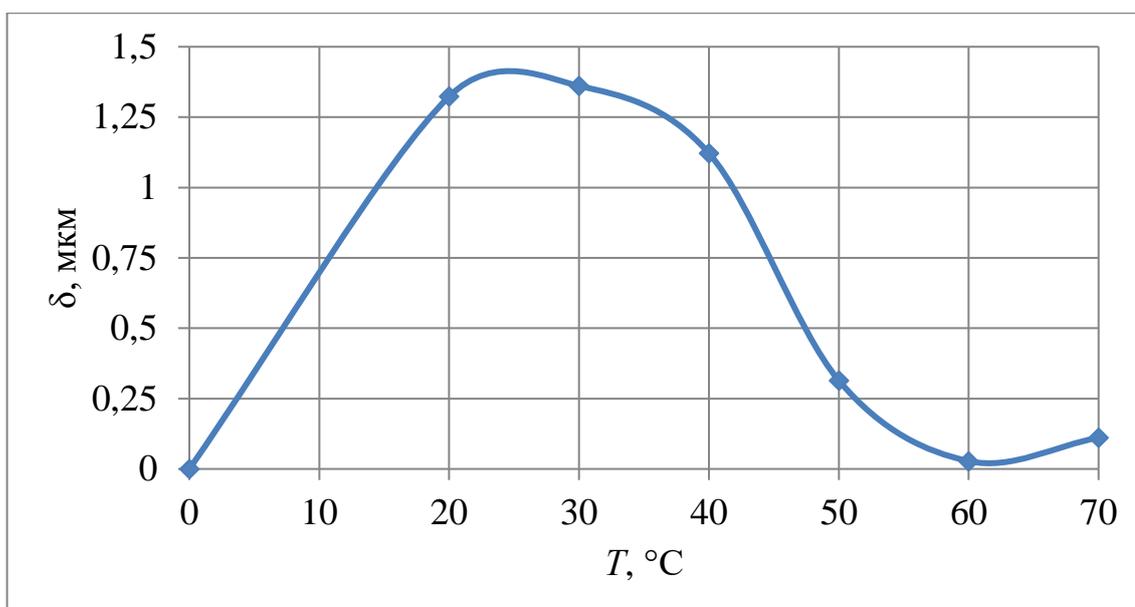


Рис. 2.49. Зависимость толщины осажденного покрытия от температуры электролита,  $i=2$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №5, рН = 2,1

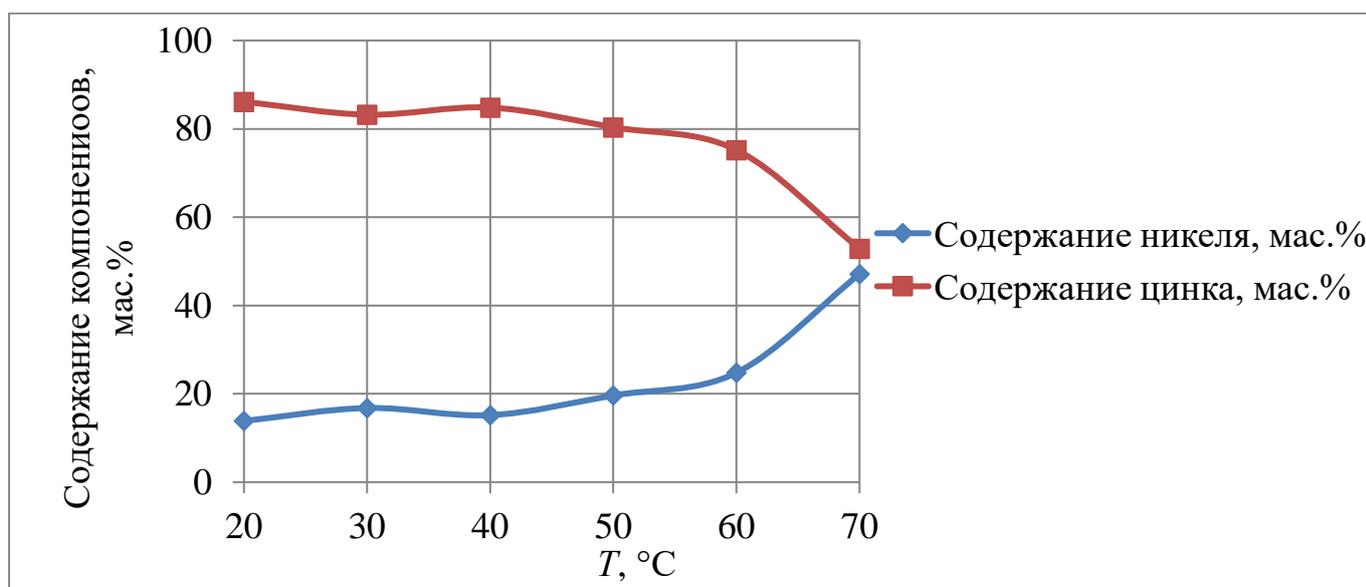
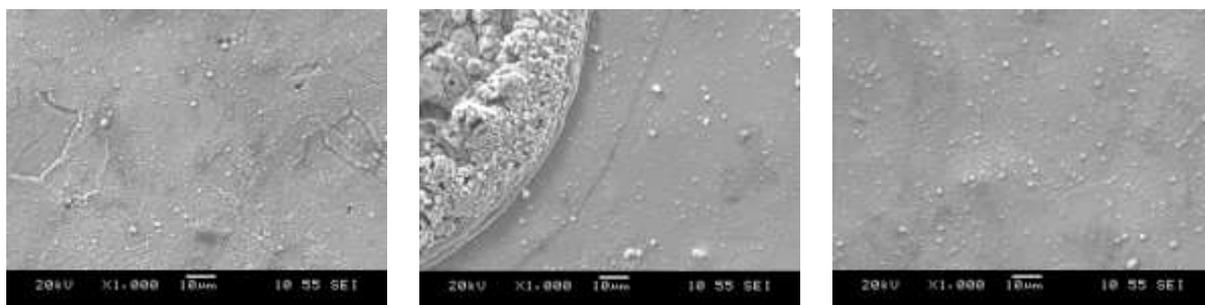


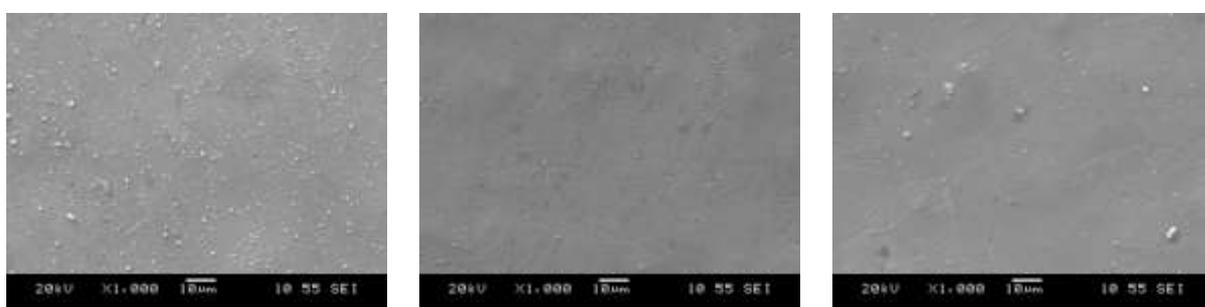
Рис. 2.50. Зависимость содержания цинка и никеля от температуры электролита,  $i=2$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №5, рН = 2,1

Оценим влиянием температуры электролита на микрорельеф поверхности осажденных образцов посредством анализа микрофотографий исследованных покрытий. Рассмотренные образцы обладают мелкозернистой структурой с глобулярными образованиями, количество которых с увеличением температуры электролита, уменьшается (рис. 2.51). При визуальной оценке покрытий, осажденных при температуре электролита 50 – 70 °С, можно заметить, что образцы

имеют чёрный (тёмно-серый) окрас и яркий блеск, который практически отсутствует у покрытий, осажденных при температуре электролита 20 – 40 °С.



а)  $t = 10$  мин,  $i = 2$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 20$  °С    б)  $t = 10$  мин,  $i = 2$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 30$  °С    в)  $t = 10$  мин,  $i = 2$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 40$  °С



г)  $t = 10$  мин,  $i = 2$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 50$  °С    д)  $t = 10$  мин,  $i = 2$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 60$  °С    е)  $t = 10$  мин,  $i = 2$  А/дм<sup>2</sup>,  $T = 70$  °С

Рис. 2.51. Микрофотографии поверхностей при осаждении из электролита №5 при различных температурах

## ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние плотности тока, температуры, перемешивания, типа буферных добавок на процесс электроосаждения цинк – никелевых покрытий из хлоридно-сульфатных электролитов с различными буферными добавками и соотношением ионов  $Zn^{2+}/Ni^{2+} = 1/6$ .

2. Установлено, что при осаждении цинк – никелевого покрытия во всем интервале плотностей тока наблюдается аномальное соосаждение цинка и никеля, то есть скорость осаждения цинка во всех опытах выше, чем скорость осаждения никеля. При этом увеличение плотности тока не влияет на состав покрытия, а только увеличивает толщину осаждаемого покрытия, повышает скорость осаждения цинка, никеля и покрытия, и, в большинстве опытов, ведет к повышению выхода по току.

3. Использование различных буферных добавок показало, что замена борной кислоты на органические кислоты позволяет повысить допустимую плотность тока без ухудшения качества покрытия, повысить скорость осаждения и выход по току. В этих электролитах плотность тока изменяет состав покрытия, приводя к увеличению содержания никеля.

4. Опыты с перемешиванием электролита показали, что в зависимости от состава электролита перемешивание по-разному влияет на скорость осаждения никеля и цинка. Наибольшее влияние перемешивание оказало на электроосаждение в электролите №1, увеличив скорости осаждения компонентов и повысив выход по току в 7–15 раз. На электроосаждение в электролите №2 перемешивание не оказало сильного влияния. В электролите с перемешиванием плотность тока сильно изменяла состав покрытия, увеличивая долю никеля.

5. Изучение влияния температуры электролита с добавками лимонной кислоты на электроосаждение показало, что скорость осаждения покрытия и его компонентов уменьшается с ростом температуры. С увеличением температуры доля никеля в покрытии возрастает. Покрытия, осажденные при температуре электролита 50 – 70 °С, обладают чёрным окрасом и ярким блеском.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Антипов К.Ф. Справочник технолога машиностроителя: справочник в 2-х томах / под ред. В.М. Кована, – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Машиностроение, 1963. – Т. 1. – 887с.
2. Федотьев Н.Н. Прикладная электрохимия: учебник / Н.П. Федотьев; Алабышев А. Ф. – Ленинград : Гос. научно-техническое изд-во хим. лит., 1962. – 624 с.
3. Бахвалов Г.Т. Защита металлов от коррозии / Г.Т. Бахвалов, А.В. Турковская. – М.: Metallurgizdat, 1964. – 290 с.
4. Кудрявцев, Н.Т. Электролитическое покрытие металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
5. Кудрявцев, Н.Т. Электроосаждение сплава цинк-никель / Н.Т. Кудрявцев – М.: Машиностроение, 1970. – 216 с.
6. Ваграмян, А.Т. Электроосаждение металлов. / А.Т. Ваграмян. – М.: АН СССР, 1950. – 194 с.
7. Аверкин В.А. Электролитическое осаждение сплавов / под ред. В. А. Аверкина. – М.: Машгиз, 1961. – 218 с.
8. Сухотина А.М. Справочник по электрохимии / под ред. А.М.Сухотиной. —Л.: Химия, 1981. — 488 с.
9. Brenner A. Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice // New York and London: Academic Press inc. – 1963. V. I & II. – P. 267-407.
10. Гаевская Т.В. Электрохимически осажденные сплавы цинк-никель / Т.В. Гаевская, Т.В. Бык, Л.С. Цыбульская // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, №10. – С. 1625-1630.
11. Харламов В.И. К вопросу об аномальном осаждении сплава цинк-никель из сульфатно-хлоридных электролитов / В.И. Харламов, А.В. Вакка, Т.Л. Азарченко, Т.А. Ваграмян // Электрохимия –1991. – Т.27, №8. – С. 1062-1065.

12. Шестаков М.А., Жихарева И.Г. Прогнозирование условий образования интерметаллидов / М.А. Шестаков, И.Г. Жихарева, В.П. Щипанов // Химия и химические технологии – 2006. – Т. 49, №12. – С. 62-66.
13. Гусев, М.С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоцентрированных кислых электролитов.: дис. ... канд. хим. наук / М.С. Гусев. – Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2008. – 56 с.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3. Кн. I – 872 с.
15. 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.
16. 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.
17. Попова С.С. Измерение рН приэлектродного слоя: уч. пособие / С.С. Попова, Ю.А. Ковальчук. – Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т, 2007. – 33 с.
18. Байрамов В.М. Основы электрохимии / под ред. В.В. Лунина. – М.: Академия, 2005. – 240 с.
19. 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.
20. Попович, В.А. Скоростные нецианистые электролиты для коррозионно-стойких цинк-никелевых покрытий / В. А. Попович // Защита металлов. – 1981. – № 2 – С. 223–226.
21. 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.

22. Изгарышев, Н.А. Курс теоретической электрохимии / Н.А. Изгарышев, С.В. Горбачев. – М. – Л.: ГНТИХЛ, 1951. – 504 с.
23. Ваграмян, Т.А. Некоторые особенности электроосаждения сплава цинк–никель из простого электролита / Т.А. Ваграмян, Н.С. Григорян // 31 Intern. Wiss. Koll. T H. imenau. – 1986. – P. 205–207.
24. Белеванцев, В.И. Исследование сложных равновесий в растворе / В.И. Белеванцев, Б.И. Пищевицкий. – Новосибирск: Наука, 1978. – 256 с.
25. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. – Л.: Машиностроение, 1983. – 101 с.
26. Шлугер, М.А. Тока Л.Д. Гальванические покрытия в машиностроении.: проф. техн. наук. / М.А. Шлугер, канд. техн. наук / Л.Д. Тока. – Москва.: Изд-во Москва Машиностроение, 1985. - 128 с.

# ПРИЛОЖЕНИЕ 1

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Таблица 1.1.

### Опыт №1

$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1,5$  мин,  $i = 0,5\text{--}0,8$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №1, рН = 4,5, без перемешивания

Образец	1	2	3
Площадь $S$ , дм <sup>2</sup>	0,24	0,24	0,24
Плотность тока $i$ , А/ дм <sup>2</sup>	0,5	0,65	0,8
Сила тока $I$ , А	0,12	0,156	0,192
Масса до осаждения $m_1$ , г	3,5381	3,4696	3,5
Масса после осаждения $m_2$ , г	3,5382	3,4699	3,50035
$\Delta m$ , г	0,0001	0,0003	0,00035
Выход по току ВТ, %	2,763	6,378	6,049
Толщина покрытия $\delta$ , мкм	0,0057	0,0172	0,0200
Содержание никеля $W_{Ni}$ , мас. %	9,77	9,92	10,37
Содержание цинка $W_{Zn}$ , мас. %	90,23	90,08	89,63
Выход по току Ni, %	0,2974	0,6969	0,6906
Выход по току Zn, %	2,4659	5,6810	5,3582
Плотность покрытия $d$ , г/см <sup>3</sup>	7,2742	7,2764	7,2830
Скорость осаждения покрытия, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,07159	0,2148	0,2507
Скорость осаждения Ni, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,00770	0,02347	0,0286
Скорость осаждения Zn, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,06389	0,1913	0,2221

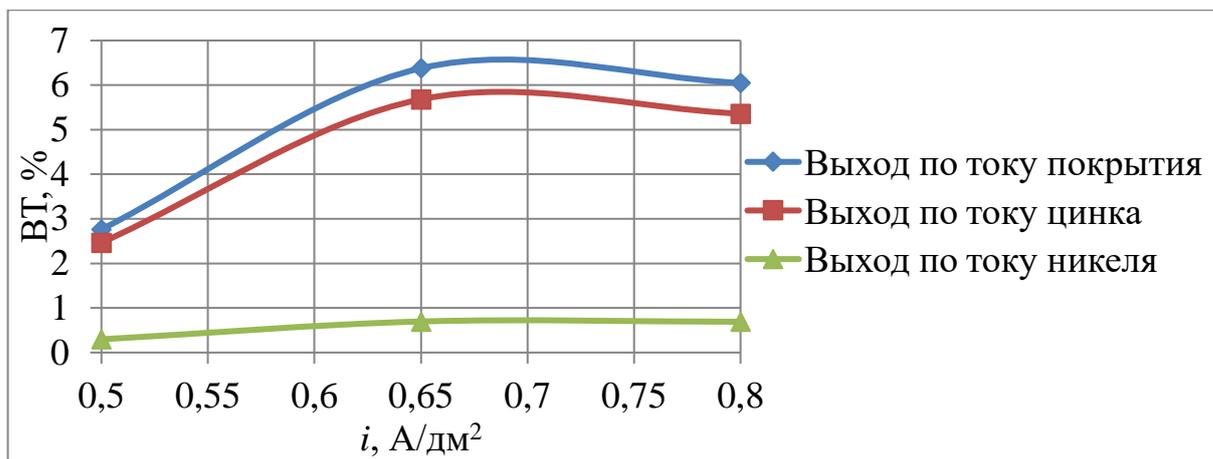


Рис. 1.1. Зависимость выхода по току никеля, цинка и покрытия от плотности тока

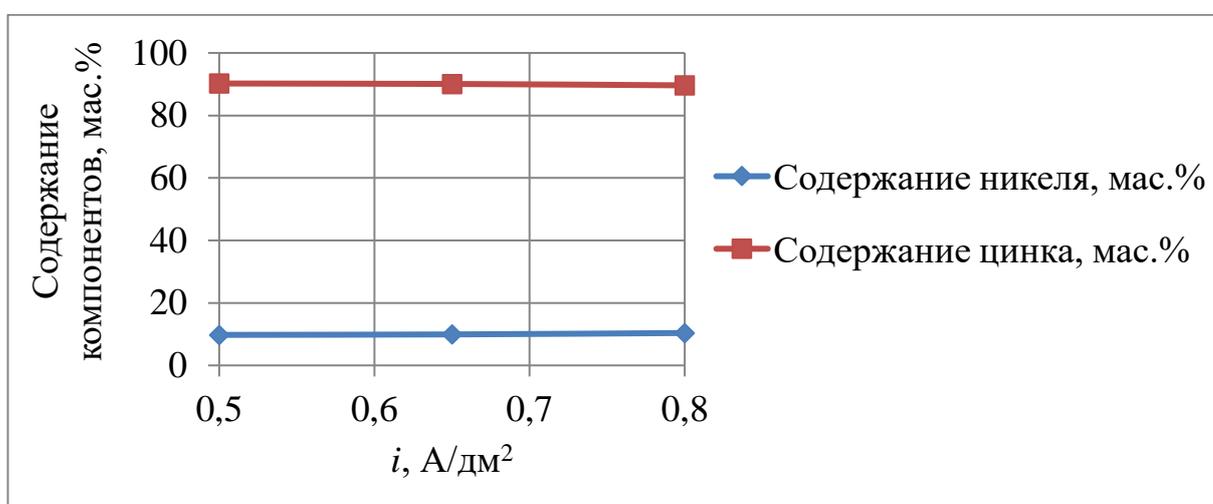


Рис. 1.2. Зависимость содержания компонентов от плотности тока

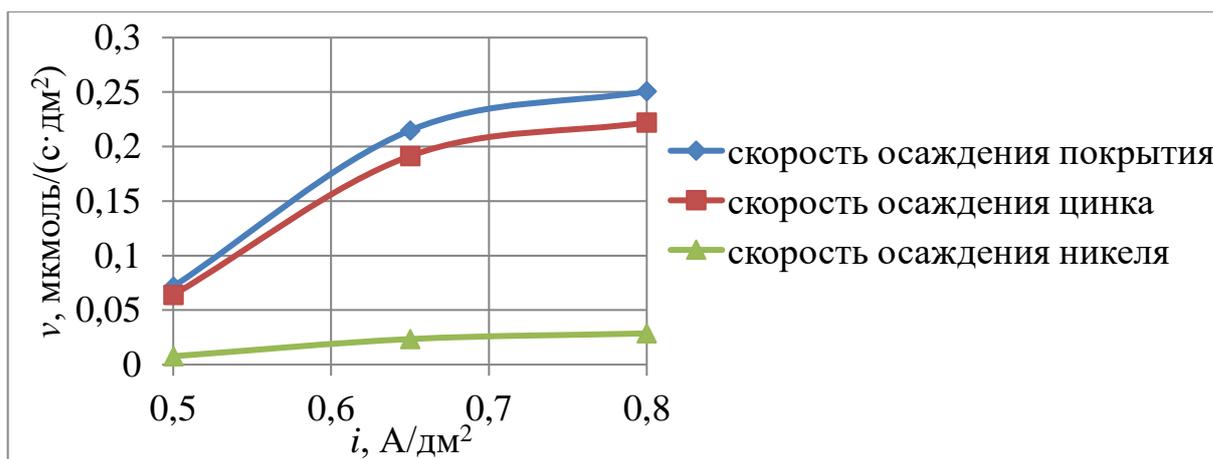


Рис. 1.3. Зависимость скорости осаждения никеля, цинка и покрытия от плотности тока

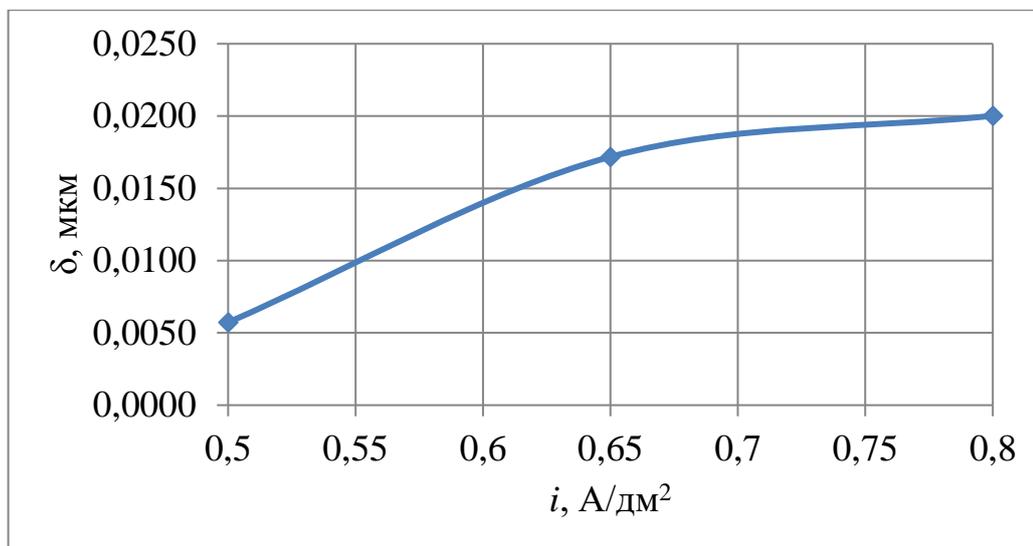


Рис. 1.4. Зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока



а)  $i = 0,5 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$     б)  $i = 0,65 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$



в)  $i = 0,8 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Рис. 1.5. Покрытия, полученные при осаждении в электролите №1 при различных плотностях тока без перемешивания

Таблица 1.2.

## Опыт №2

$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1,5$  мин,  $i = 0,5\text{--}0,8$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №1, pH = 4,5, с перемешиванием

Образец	1	2	3	4
Площадь $S$ , дм <sup>2</sup>	0,24	0,24	0,24	0,24
Плотность тока $i$ , А/ дм <sup>2</sup>	0,5	0,65	0,8	0,95
Сила тока $I$ , А	0,12	0,156	0,192	0,228
Масса до осаждения $m_1$ , г	3,5413	3,5471	3,5672	3,6348
Масса после осаждения $m_2$ , г	3,5427	3,5487	3,5685	3,6379
$\Delta m$ , г	0,0014	0,0016	0,0013	0,0031
Выход по току ВТ, %	38,38	33,92	22,53	45,37
Толщина покрытия $\delta$ , мкм	0,08133	0,092	0,074004	0,1756
Содержание никеля $W_{Ni}$ , мас. %	2,75	7,43	12,82	15,34
Содержание цинка $W_{Zn}$ , мас. %	97,25	92,57	87,18	84,66
Выход по току Ni, %	1,17	2,78	3,17	7,62
Выход по току Zn, %	37,21	31,14	19,36	37,75
Плотность покрытия $d$ , г/см <sup>3</sup>	7,1722	7,239	7,3195	7,3573
Скорость осаждения покрытия, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,14917	0,1714	0,1401	0,3350
Скорость осаждения Ni, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,00455	0,0141	0,01972	0,05627
Скорость осаждения Zn, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,14461	0,157	0,12038	0,2787

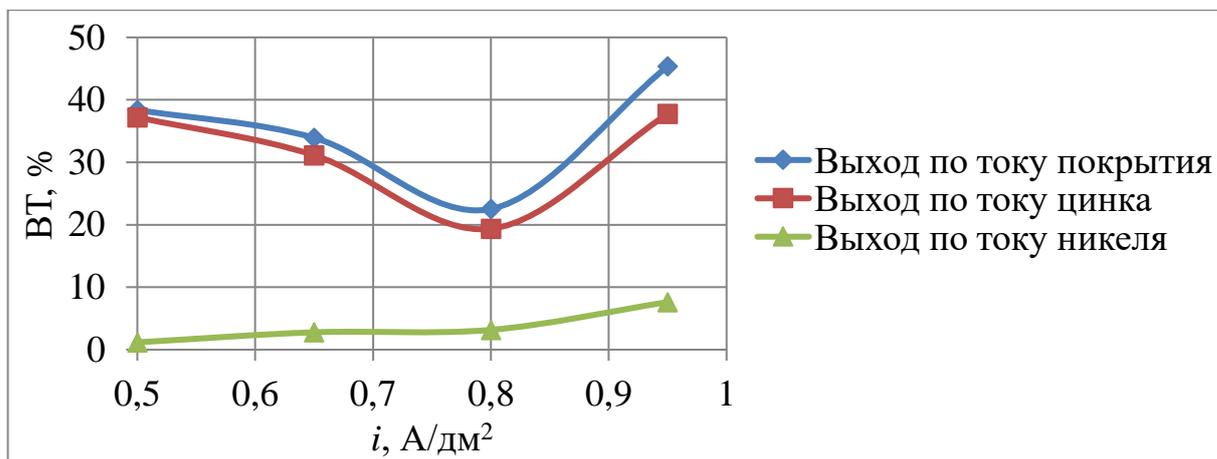


Рис. 1.6. Зависимость выхода по току никеля, цинка и покрытия от плотности тока

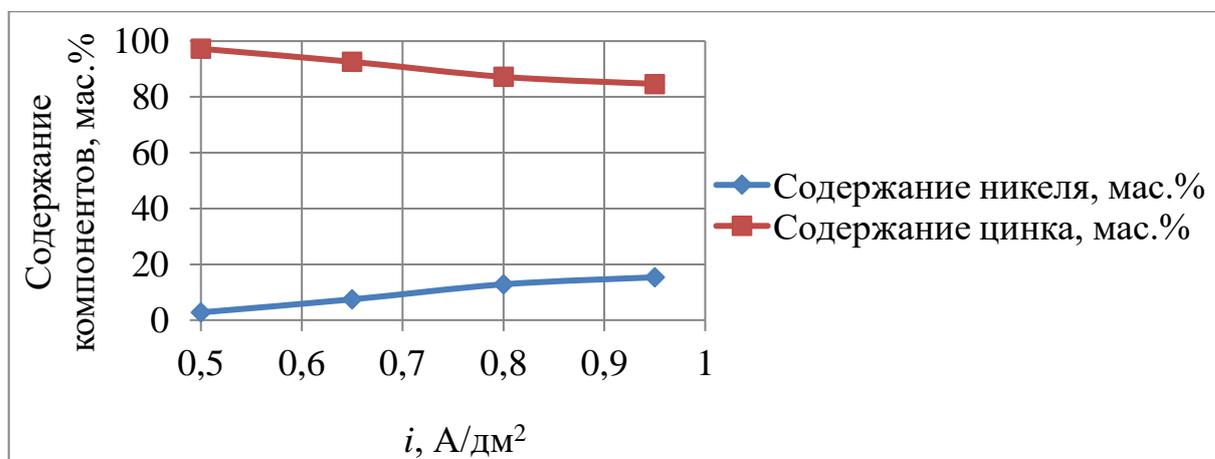


Рис. 1.7. Зависимость содержания компонентов от плотности тока

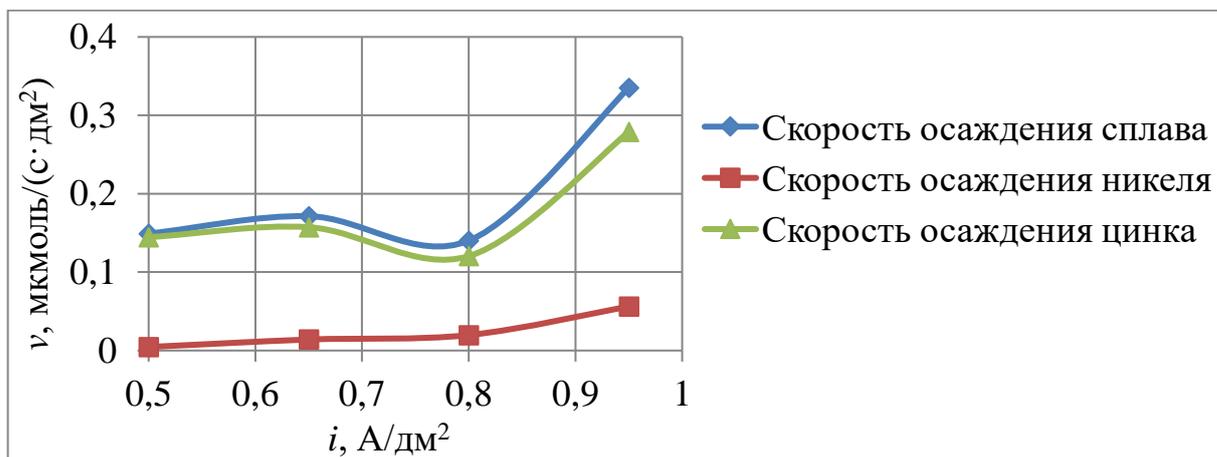


Рис. 1.8. Зависимость скорости осаждения никеля, цинка и покрытия от плотности тока

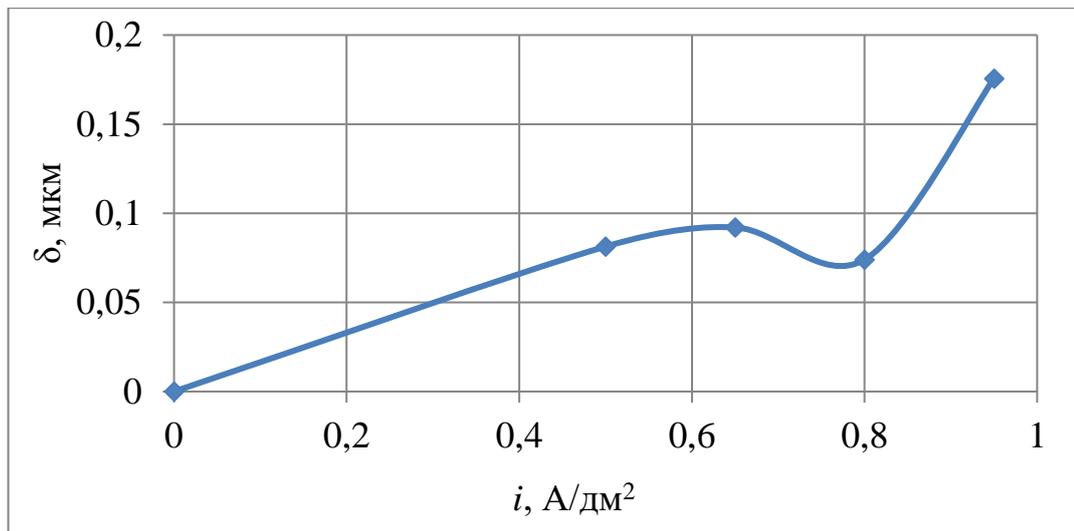


Рис. 1.9. Зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока



а)  $i = 1,5 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  б)  $i = 2,0 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$



в)  $i = 2,5 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  г)  $i = 3,0 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Рис. 1.10 Образцы, полученные при осаждении в электролите №1 при различных плотностях тока с перемешиванием

Таблица 1.3.

## Опыт №3

$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1,5 - 5$  мин,  $i = 1,0$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №2, рН = 4,9, без перемешивания

Образец	1	2	3	4
Площадь $S$ , дм <sup>2</sup>	0,296	0,3102	0,3478	0,3328
Время осаждения $t$ , мин	1	2,5	4	5
Сила тока $I$ , А	0,296	0,3102	0,3478	0,3328
Масса до осаждения $m_1$ , г	3,966	3,918	4,6607	3,8991
Масса после осаждения $m_2$ , г	3,968 1	3,9288	4,677	3,9129
$\Delta m$ , г	0,002 1	0,0108	0,0163	0,0138
Выход по току ВТ, %	11,78	23,35	19,64	13,95
Толщина покрытия $\delta$ , мкм	0,097	0,469	0,632	0,555
Содержание никеля $W_{Ni}$ , мас. %	11,12	19,84	19,34	22,75
Содержание цинка $W_{Zn}$ , мас. %	88,88	80,16	80,66	77,25
Плотность покрытия $d$ , г/см <sup>3</sup>	7,294 2	7,4258	7,4181	7,4707
Скорость осаждения покрытия, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	1,831 5	3,6304	3,0526	2,1689
Скорость осаждения Ni, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,224 0	0,7846	0,6435	0,5358
Скорость осаждения Zn, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	1,607 4	2,8458	2,4091	1,6332
Выход по току Ni, %	4,323 9	15,143 5	12,419 3	10,340 7
Выход по току Zn, %	31,02 4	54,923 9	46,496 3	31,520 0

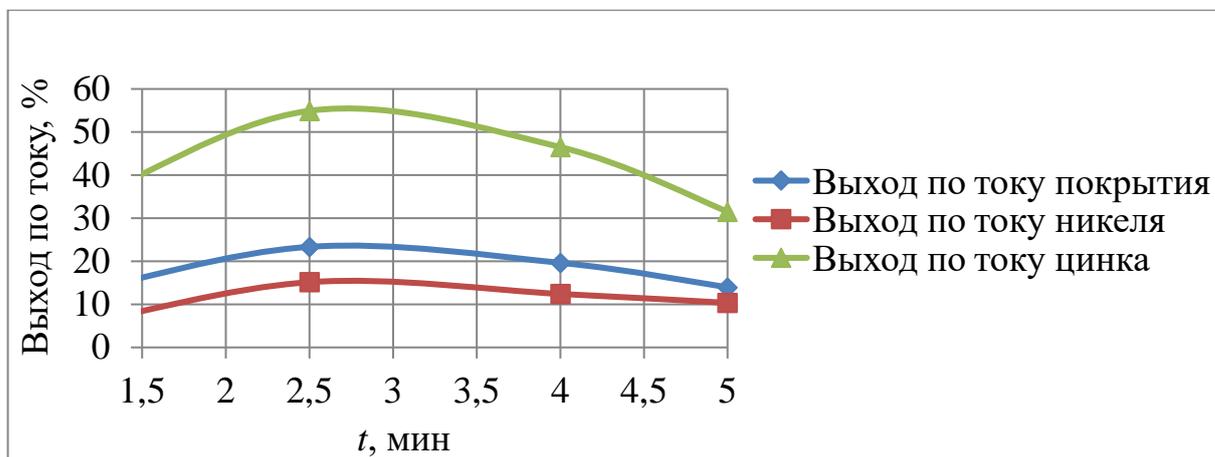


Рис. 1.11. Зависимость выхода по току цинка, никеля и покрытия от времени осаждения

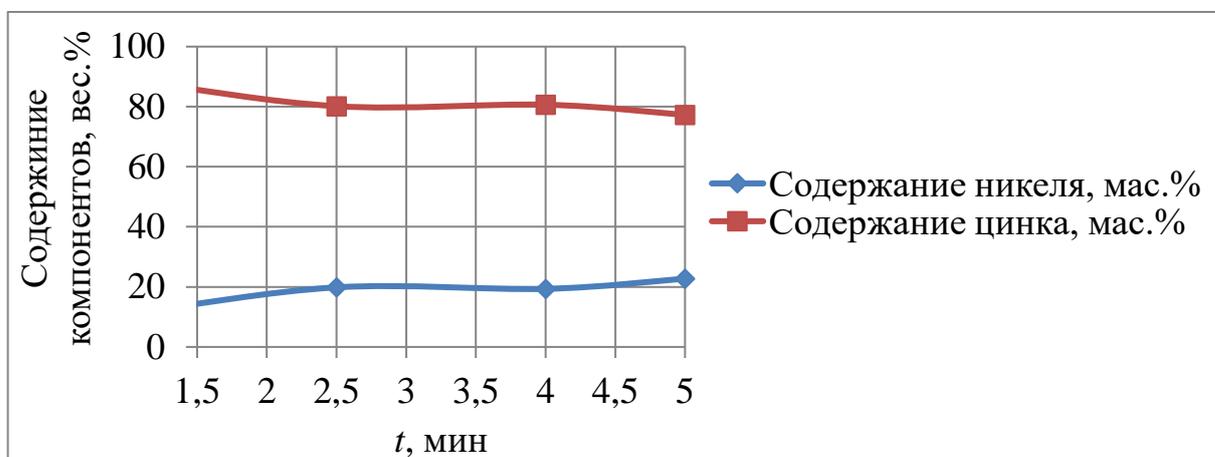


Рис. 1.12. Зависимость содержания никеля и цинка от времени осаждения

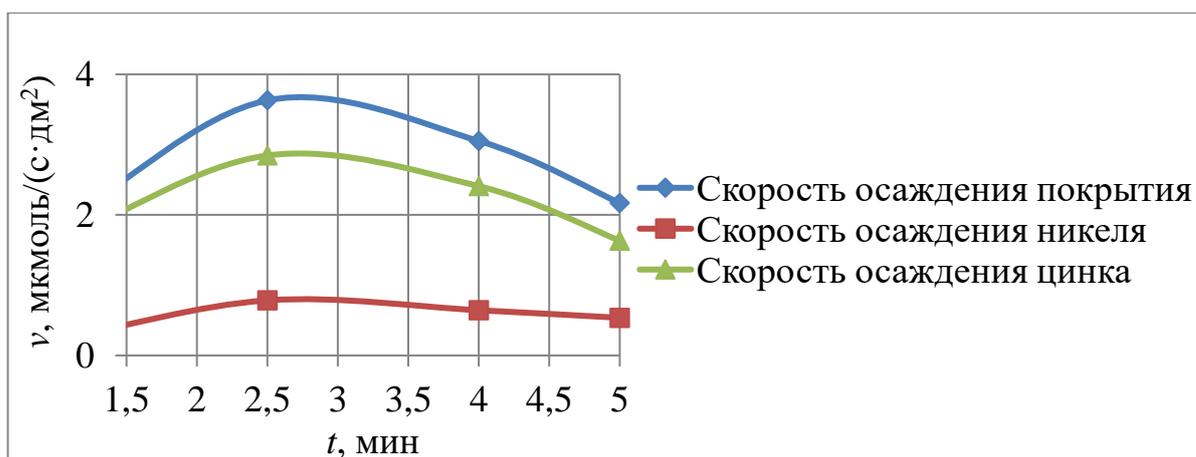


Рис. 1.13. Зависимость скорости осаждения цинка, никеля и покрытия от времени осаждения

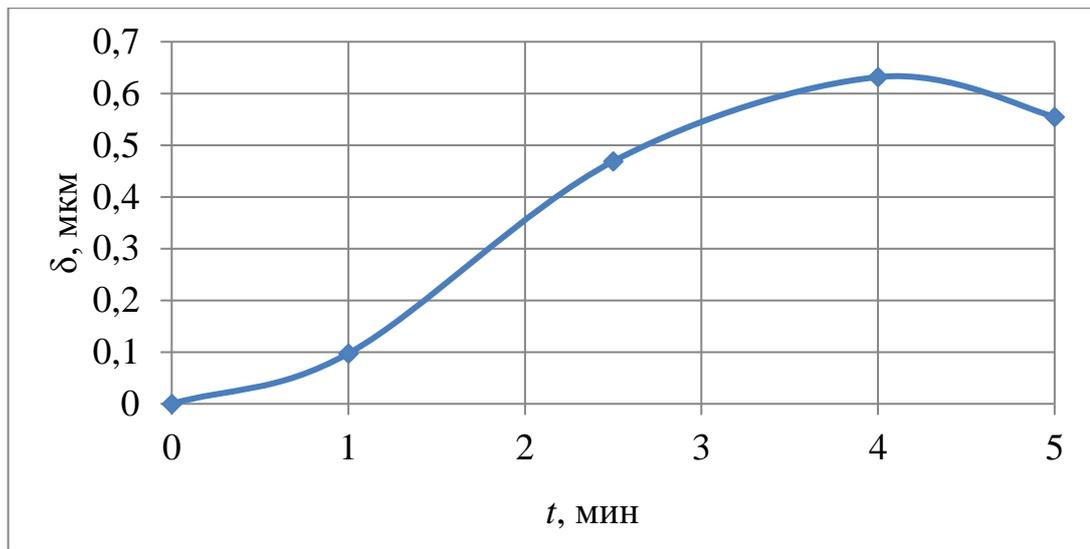


Рис. 1.14. Зависимость толщины осажденного покрытия от времени осаждения

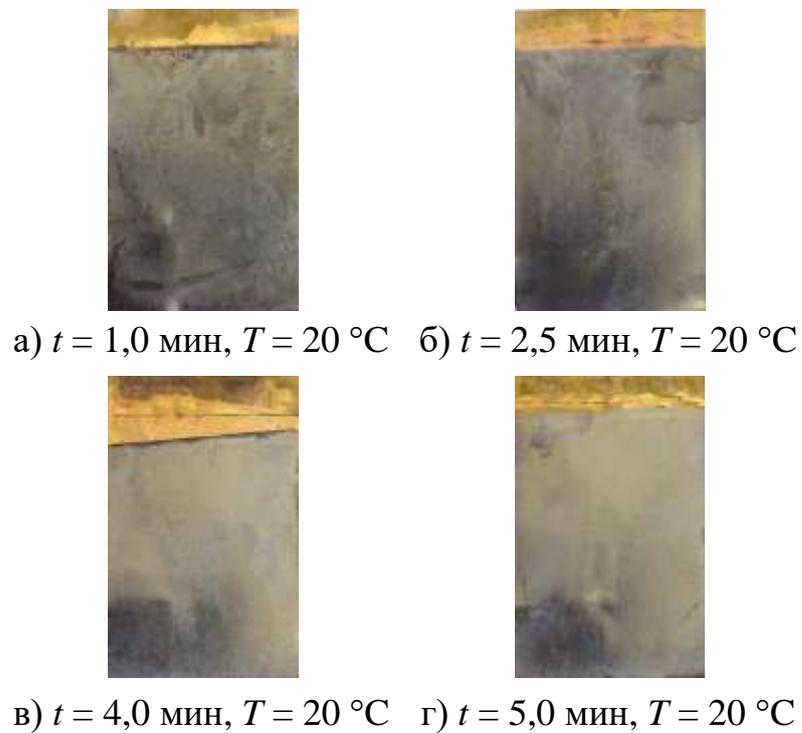


Рис. 1.15. Внешний вид образцов, полученных при различном времени осаждения в электролите №2 без перемешивания

Таблица 1.4.

## Опыт №4

$T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 1,5 - 6$  мин,  $i = 1,0$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №2, рН = 4,9, с перемешиванием

Образец	№1	№2	№3	№4
Площадь $S$ , дм <sup>2</sup>	0,336	0,336	0,35	0,35
Время осаждения $t$ , мин	1,5	3	4,5	6
Сила тока $I$ , А	0,336	0,336	0,35	0,35
Масса до осаждения $m_1$ , г	3,880 4	3,755	4,0559	3,9019
Масса после осаждения $m_2$ , г	3,889	3,7674	4,08	3,9303
$\Delta m$ , г	0,008 6	0,0124	0,0241	0,0284
Выход по току ВТ, %	28,4	20,61	25,7	22,7
Толщина покрытия $\delta$ , мкм	0,350	0,498	0,924	1,091
Содержание никеля $W_{Ni}$ , мас. %	13,07	18,95	21,31	20,58
Содержание цинка $W_{Zn}$ , мас. %	86,93	81,05	78,69	79,42
Плотность покрытия $d$ , г/см <sup>3</sup>	7,323 2	7,4121	7,4484	7,4372
Скорость осаждения покрытия, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	4,414 6	3,2036	3,9953	3,5283
Скорость осаждения Ni, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,633 3	0,6620	0,9260	0,7904
Скорость осаждения Zn, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	3,781 3	2,5417	3,0694	2,7380
Выход по току Ni, %	12,22 3	12,776 5	17,871 6	15,254 1
Выход по току Zn, %	72,97 9	49,054 2	59,240 4	52,843 4

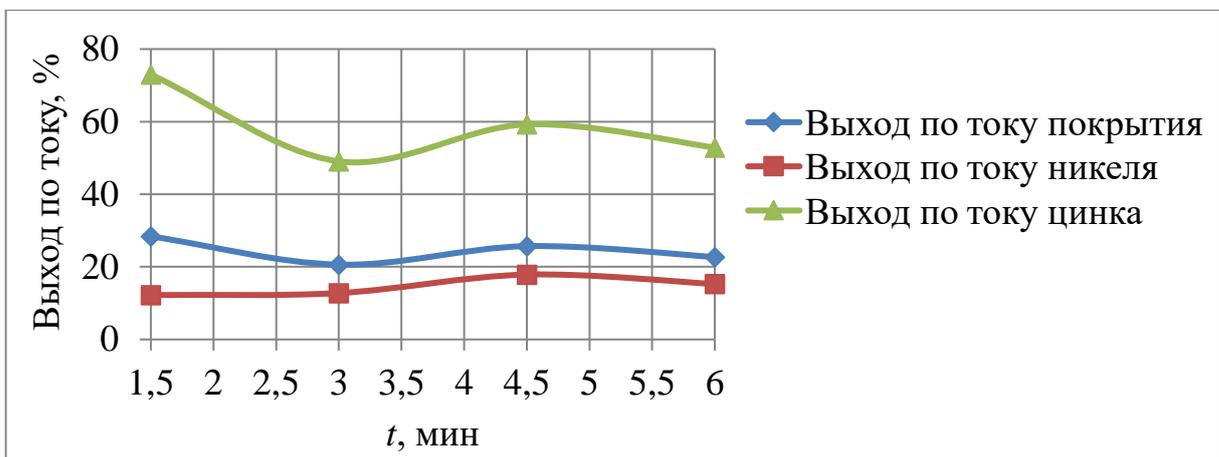


Рис. 1.16. Зависимость выхода по току цинка, никеля и покрытия от времени осаждения

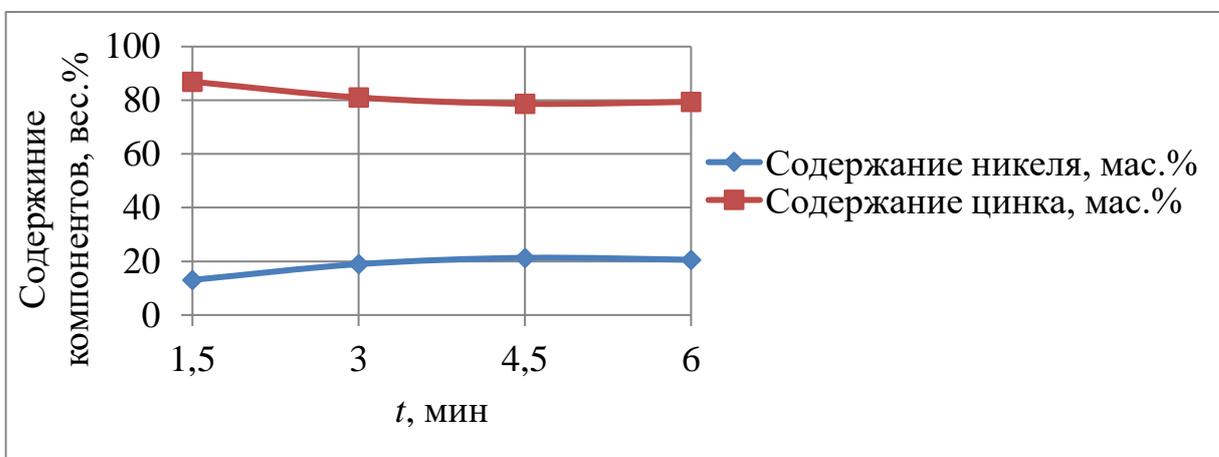


Рис. 1.17. Зависимость содержания никеля и цинка от времени осаждения

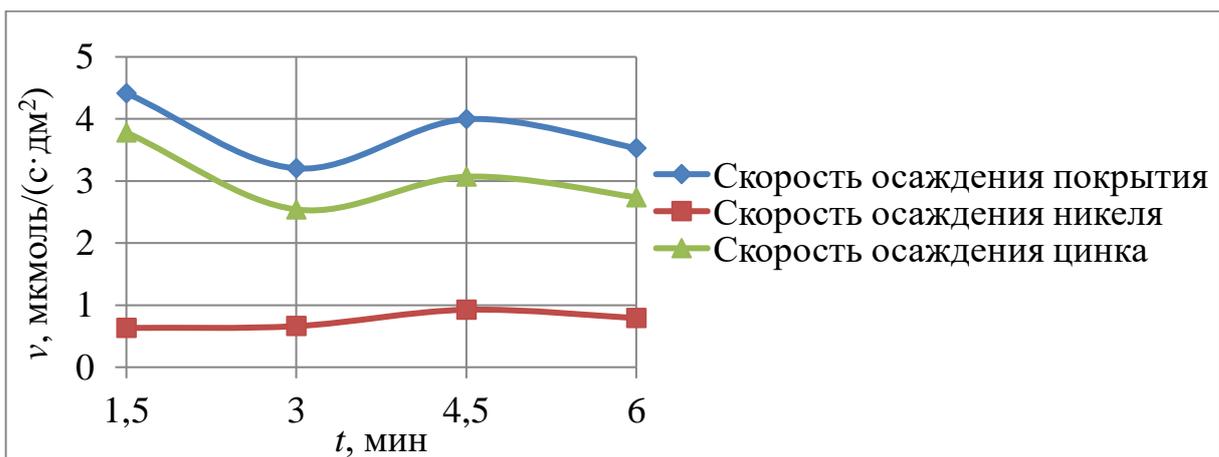


Рис. 1.18. Зависимость скорости осаждения цинка, никеля и покрытия от времени осаждения

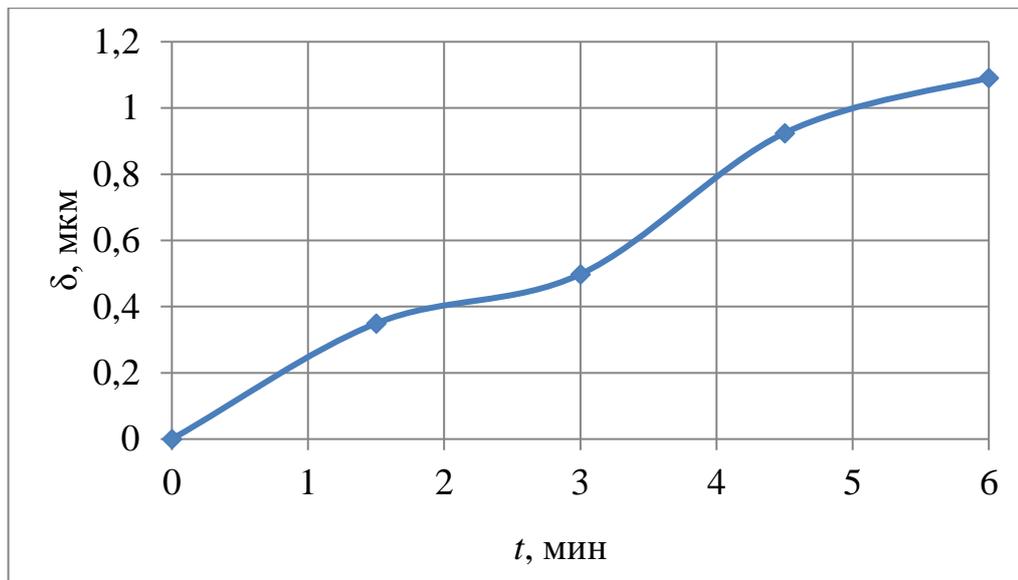


Рис. 1.19. Зависимость толщины осажденного покрытия от времени осаждения



а)  $t = 1,5$  мин,  $T = 20$  °С



б)  $t = 3,0$  мин,  $T = 20$  °С



в)  $t = 4,5$  мин,  $T = 20$  °С



г)  $t = 6,0$  мин,  $T = 20$  °С

Рис. 1.20. Внешний вид образцов, полученных при различном времени осаждения в электролите №2 с перемешиванием

Таблица 1.5.

## Опыт №5

$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10 \text{ мин}$ ,  $i = 1,5 - 3,0 \text{ А/дм}^2$ , электролит №3, pH = 2,5,  
без перемешивания

Образец	1	2	3	4
Площадь $S$ , дм <sup>2</sup>	0,24	0,24	0,24	0,24
Плотность тока $i$ , А/ дм <sup>2</sup>	1,5	2	2,5	3
Сила тока $I$ , А	0,36	0,48	0,6	0,72
Масса до осаждения $m_1$ , г	3,6184	3,4475	3,3779	3,4035
Масса после осаждения $m_2$ , г	3,6403	3,477	3,4096	3,44
$\Delta m$ , г	0,0219	0,0295	0,0317	0,0365
Выход по току ВТ, %	30,2605	30,6879	26,4800	25,6349
Толщина покрытия $\delta$ , мкм	1,2543	1,6779	1,7908	2,0281
Содержание никеля $W_{Ni}$ , мас. %	9,83	13,22	16,56	24,56
Содержание цинка $W_{Zn}$ , мас. %	90,17	86,78	83,44	75,44
Выход по току Ni, %	3,2773	4,4527	4,7949	6,8235
Выход по току Zn, %	26,9876	26,2399	21,6892	18,8158
Плотность покрытия $d$ , г/см <sup>3</sup>	7,2751	7,3254	7,3757	7,4990
Скорость осаждения покрытия, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	2,3522	3,1806	3,4306	3,9853
Скорость осаждения Ni, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,2547	0,4615	0,6211	1,0607
Скорость осаждения Zn, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	2,0975	2,7192	2,8095	2,9247

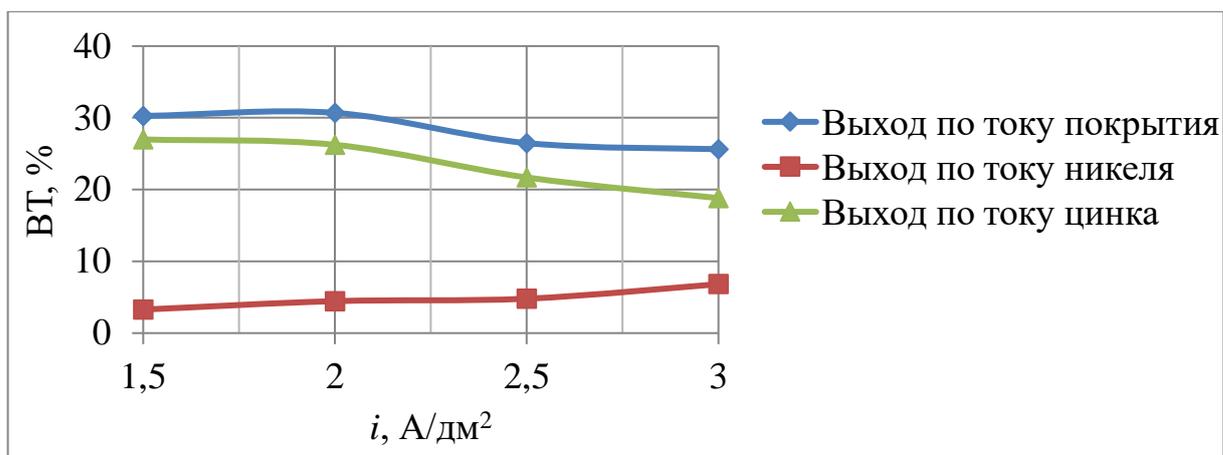


Рис. 1.21. Зависимость выхода по току никеля, цинка и покрытия от плотности тока

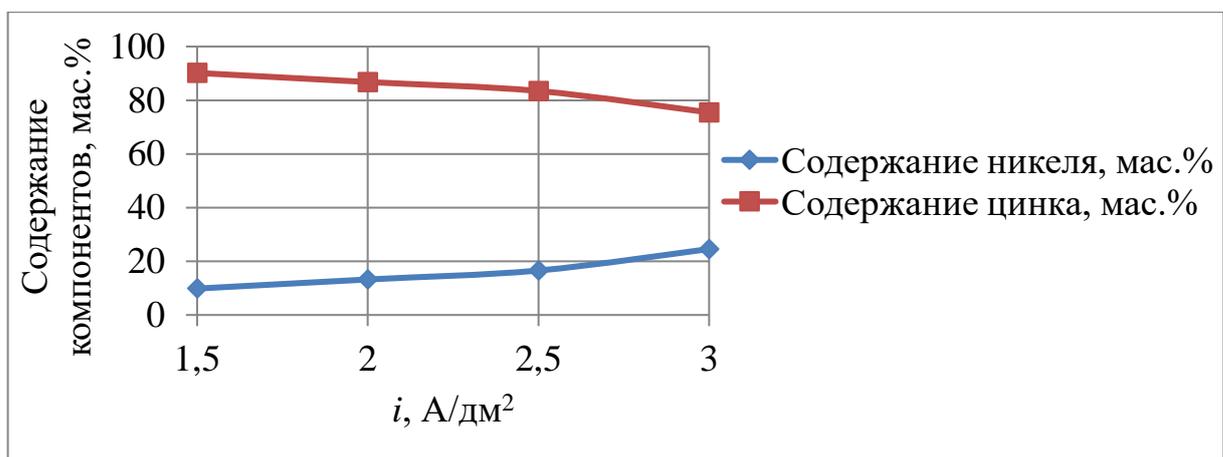


Рис. 1.22. Зависимость содержания цинка и никеля от плотности тока

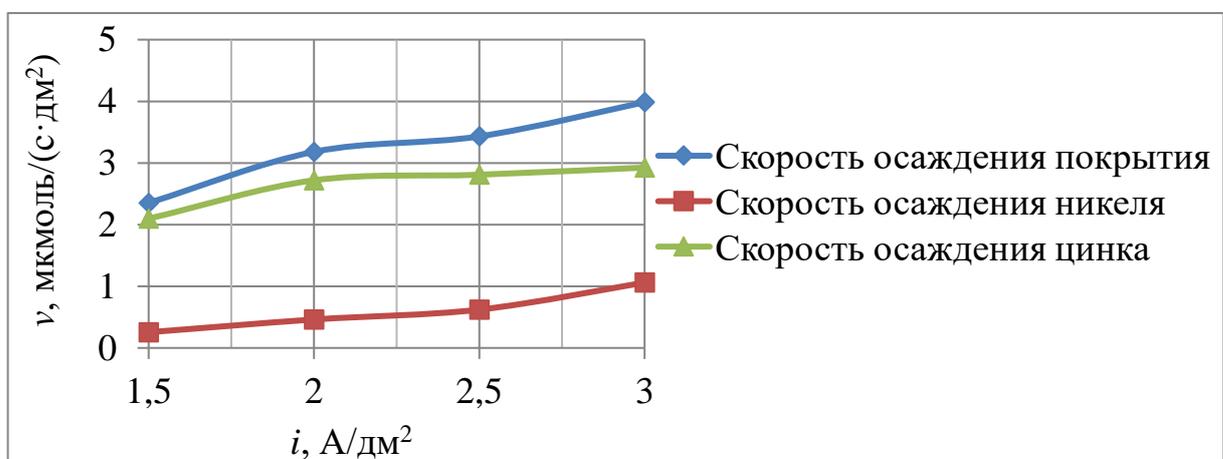


Рис. 1.23. Зависимость скорости осаждения цинка, никеля и покрытия  
от плотности тока

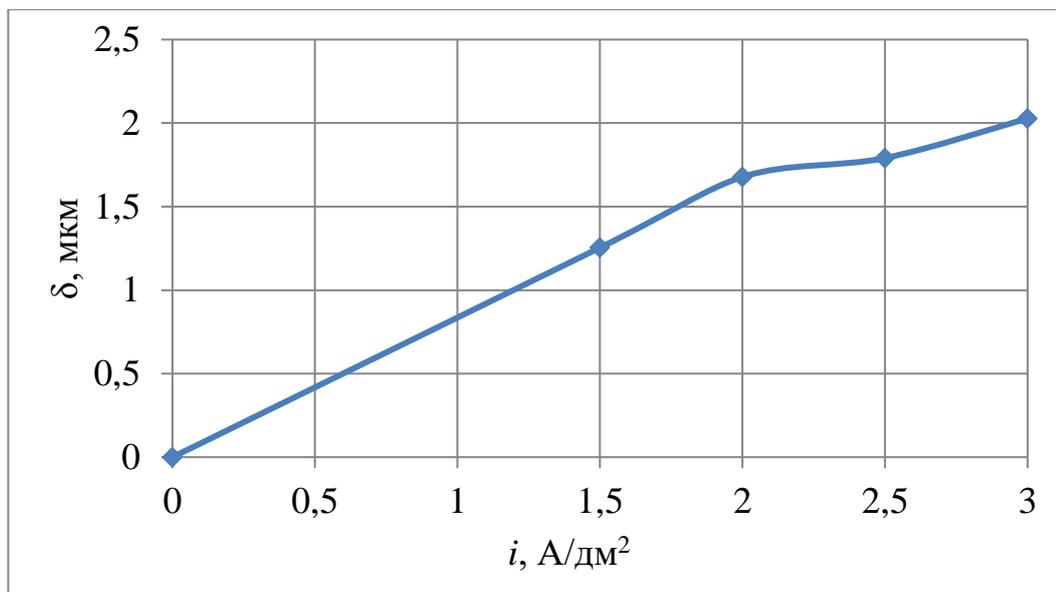


Рис. 1. 24. Зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока

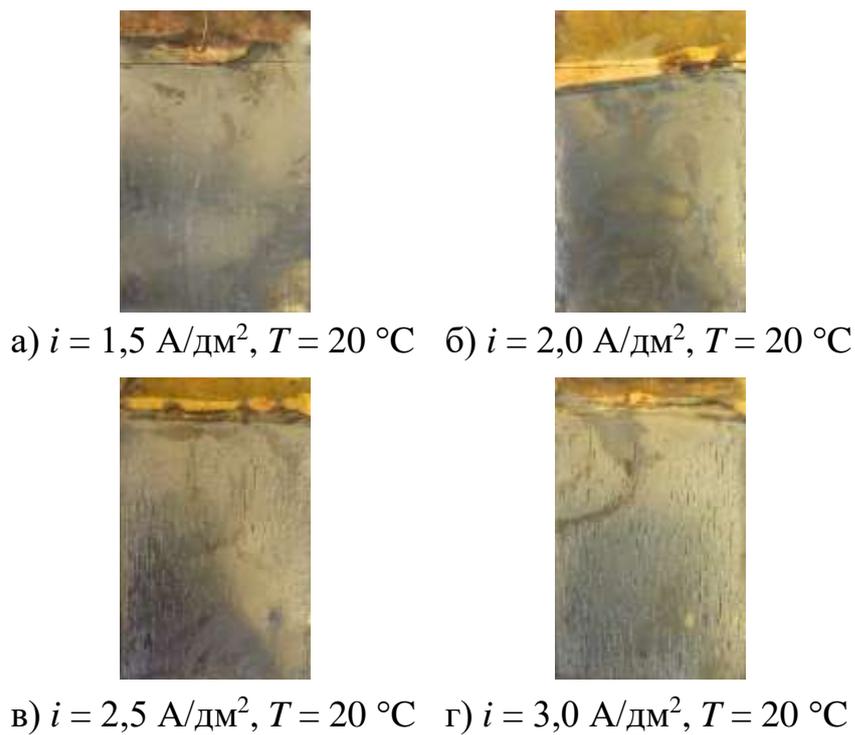


Рис. 1.25. Осажденные в электролите №3 образцы при разных плотностях тока

Таблица 1.6.

## Опыт №6

$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10 \text{ мин}$ ,  $i = 1,0 - 3,0 \text{ А/дм}^2$ , электролит №4, рН = 2,3,  
без перемешиванием

Образец	1	2	3	4	5
Площадь $S$ , дм <sup>2</sup>	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Плотность тока $i$ , А/ дм <sup>2</sup>	1	1,5	2	2,5	3
Сила тока $I$ , А	0,24	0,36	0,48	0,6	0,72
Масса до осаждения $m_1$ , г	3,5699	3,366	3,627 1	3,597 7	3,691 1
Масса после осаждения $m_2$ , г	3,6	3,3966	3,657	3,625 8	3,73
$\Delta m$ , г	0,0301	0,0306	0,029 9	0,028 1	0,038 9
Выход по току ВТ, %	62,48	42,47	31,21	23,55	27,34
Толщина покрытия $\delta$ , мкм	1,719	1,738	1,689	1,576	2,158
Содержание никеля $W_{Ni}$ , мас. %	11,2	13,91	16,4	19,81	25,29
Содержание цинка $W_{Zn}$ , мас. %	88,8	86,09	83,6	80,19	74,71
Плотность покрытия $d$ , г/см <sup>3</sup>	7,2954	7,3358	7,373 3	7,425 3	7,510 4
Выход по току Ni, %	7,6982	6,4798	5,598 7	5,084 6	7,488 3
Выход по току Zn, %	54,794	36,003	25,62 1	18,47 7	19,85 9
Скорость осаждения покрытия, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	3,2379	3,3017	3,235 2	3,052 0	4,250 8
Скорость осаждения Ni, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,3989	0,5036	0,580 2	0,658 7	1,164 1
Скорость осаждения Zn, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	2,8390	2,7981	2,655 0	2,393 4	3,086 9

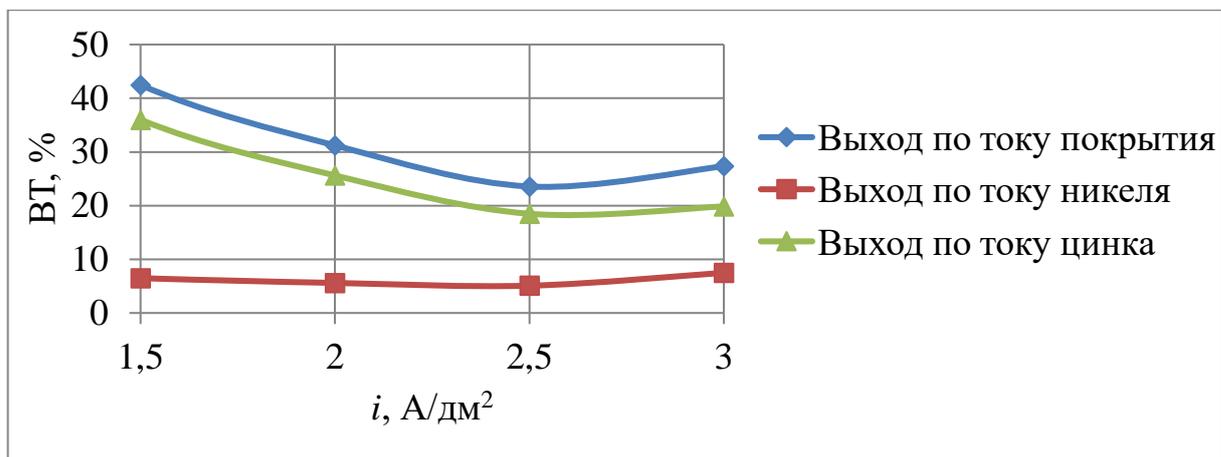


Рис. 1.26. Зависимость выхода по току цинка, никеля и покрытия от плотности тока

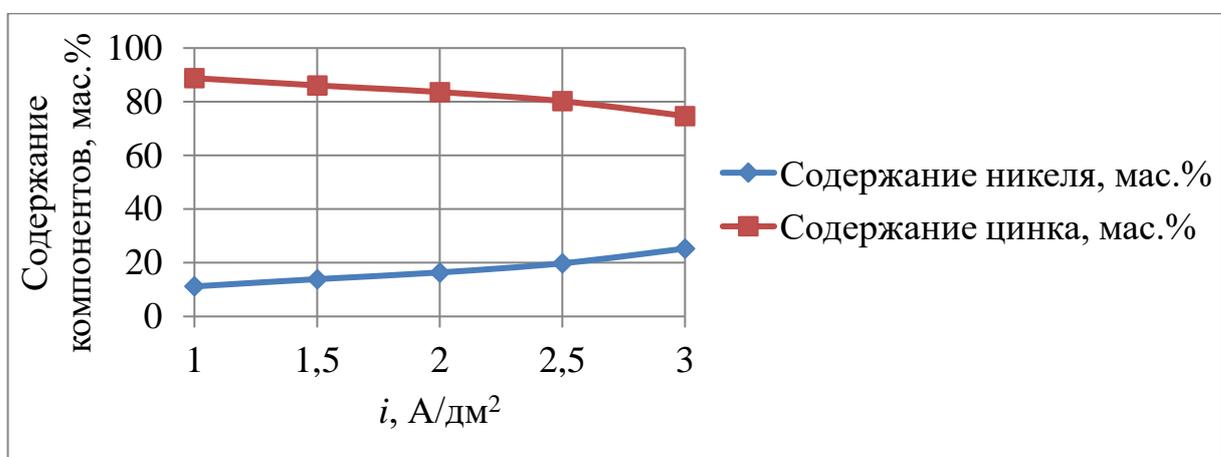


Рис. 1.27. Зависимость содержания цинка и никеля от плотности тока

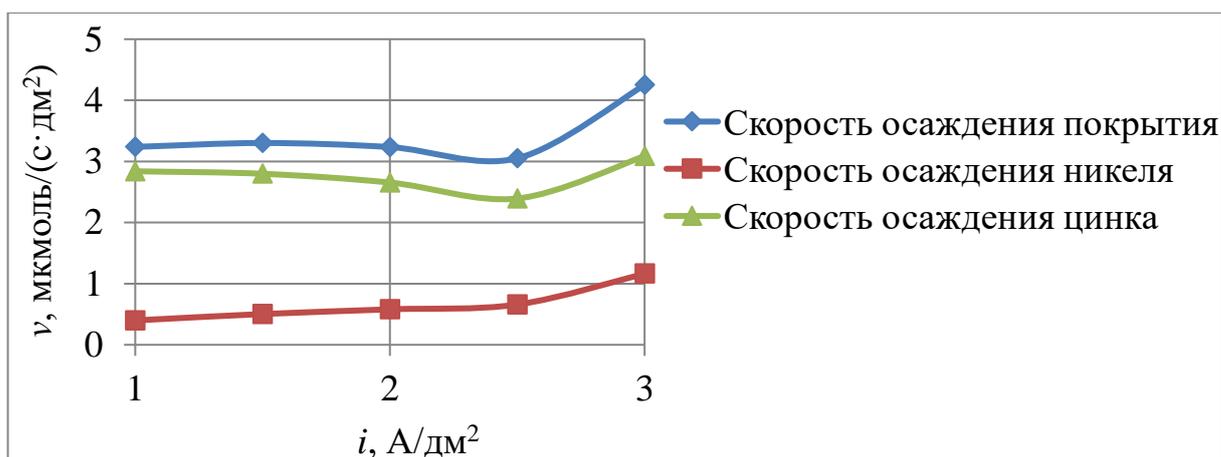


Рис. 1.28. Зависимость скорости осаждения цинка, никеля и покрытия от плотности тока

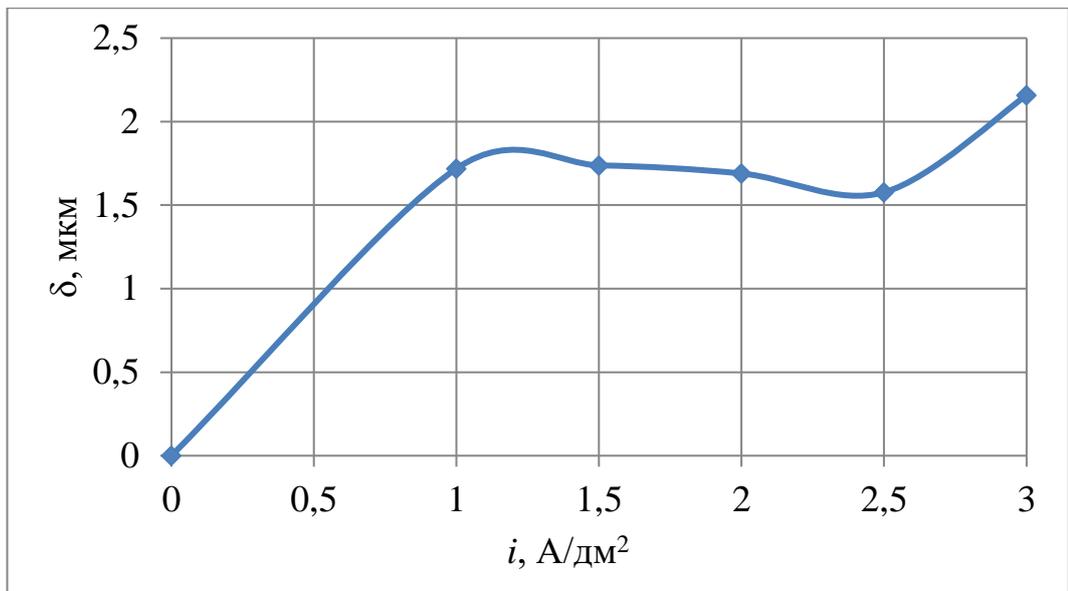


Рис. 1.29. Зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока



а)  $i = 1,0$  A/dm<sup>2</sup>,  $T = 20$  °C   б)  $i = 1,5$  A/dm<sup>2</sup>,  $T = 20$  °C   в)  $i = 2,0$  A/dm<sup>2</sup>,  $T = 20$  °C



г)  $i = 2,5$  A/dm<sup>2</sup>,  $T = 20$  °C   д)  $i = 3,0$  A/dm<sup>2</sup>,  $T = 20$  °C

Рис. 1.30. Внешний вид образцов, осажденных при различных плотностях тока в электролите №3

Таблица 1.7.

## Опыт №7

$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10 \text{ мин}$ ,  $i = 0,5 - 1,85 \text{ А/дм}^2$ , электролит №4,  $\text{pH} = 2,3$ ,  
без перемешиванием

Образец	1	2	3	4
Площадь $S$ , $\text{дм}^2$	0,27	0,27	0,27	0,27
Плотность тока $i$ , $\text{А/ дм}^2$	0,5	0,75	1	1,85
Сила тока $I$ , $\text{А}$	0,135	0,2025	0,27	0,4995
Масса до осаждения $m_1$ , $\text{г}$	4,29	4,2695	4,674	4,2438
Масса после осаждения $m_2$ , $\text{г}$	4,2975	4,2732	4,6766	4,2588
$\Delta m$ , $\text{г}$	0,0075	0,0037	0,0026	0,015
Выход по току $\text{ВТ}$ , %	27,6447	9,0658	4,8224	15,189
Толщина покрытия $\delta$ , $\text{мкм}$	0,38157	0,18922	0,13075	0,7404
Содержание никеля $W_{\text{Ni}}$ , $\text{мас. \%}$	10,14	7,58	15,83	24,81
Содержание цинка $W_{\text{Zn}}$ , $\text{мас. \%}$	89,86	92,42	84,17	75,19
Выход по току $\text{Ni}$ , %	3,0873	0,7590	0,8354	4,0832
Выход по току $\text{Zn}$ , %	24,5615	8,3081	3,9878	11,1091
Плотность покрытия $d$ , $\text{г/см}^3$	7,2797	7,2421	7,3647	7,5029
Скорость осаждения покрытия, $\text{мкмоль}/(\text{с} \cdot \text{дм}^2)$	0,7163	0,3524	0,2499	1,4562
Скорость осаждения $\text{Ni}$ , $\text{мкмоль}/(\text{с} \cdot \text{дм}^2)$	0,0800	0,0295	0,0433	0,3914
Скорость осаждения $\text{Zn}$ , $\text{мкмоль}/(\text{с} \cdot \text{дм}^2)$	0,6363	0,3229	0,2066	1,0649

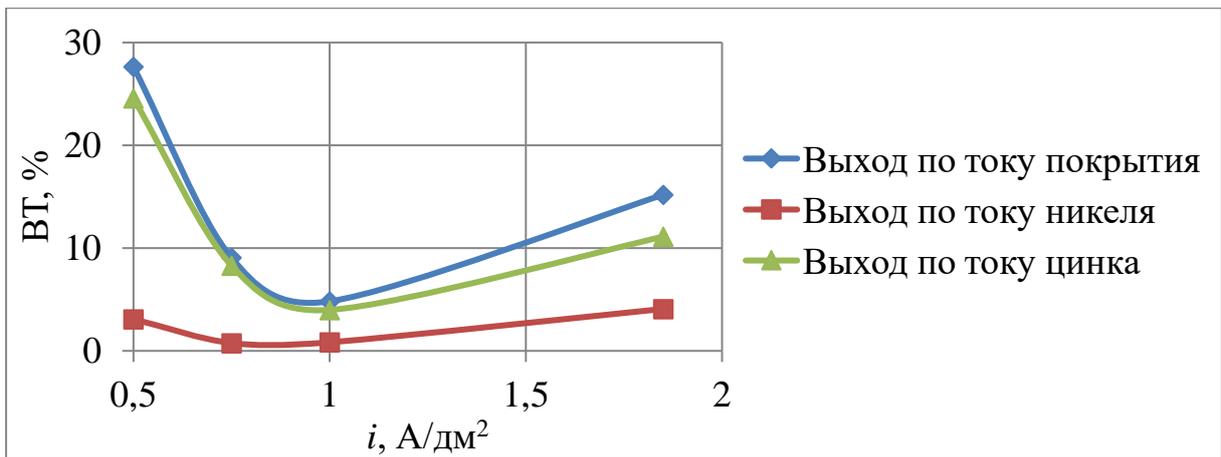


Рис. 1.31. Зависимость выхода по току цинка, никеля и покрытия от плотности тока

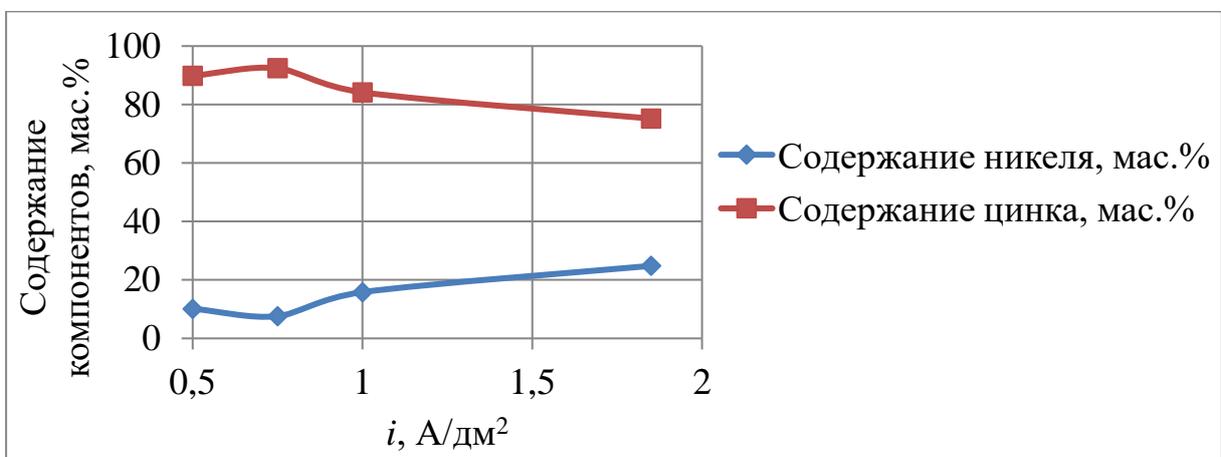


Рис. 1.32. Зависимость содержания цинка и никеля от плотности тока

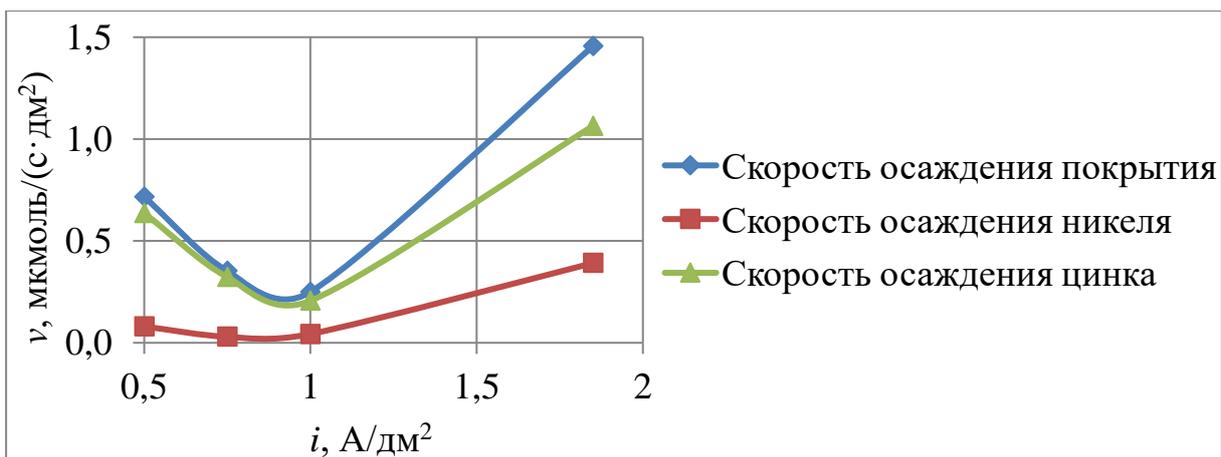


Рис. 1.33. Зависимость скорости осаждения цинка, никеля и покрытия от плотности тока

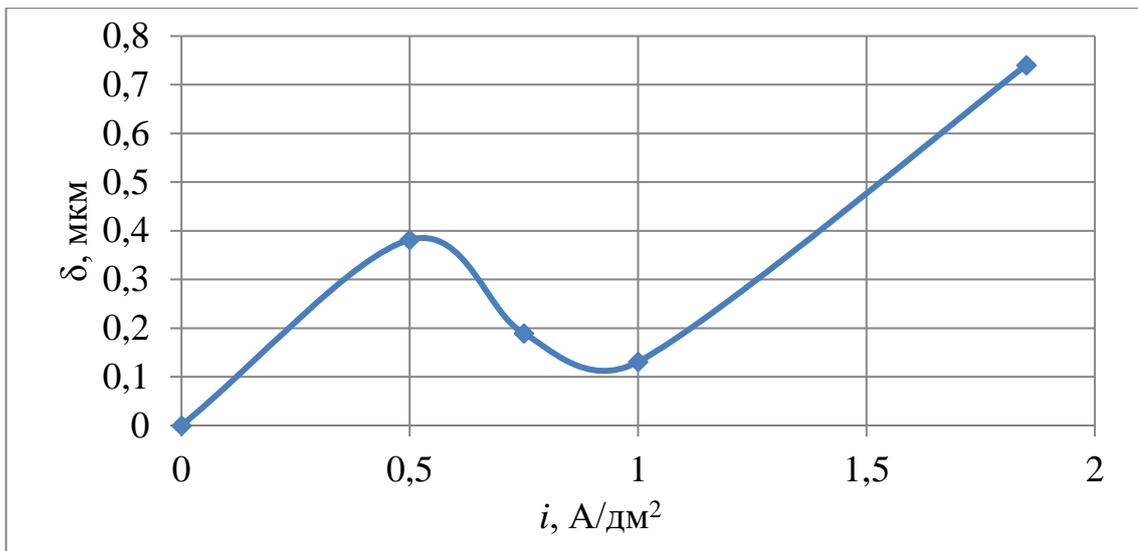


Рис. 1.34. Зависимость толщины осажденного покрытия от плотности тока



а)  $i = 0,5 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$    б)  $i = 0,75 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$



г)  $i = 1,0 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$    д)  $i = 1,85 \text{ A/дм}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Рис. 1.35. Внешний вид образцов, полученных при осаждении в электролите №4 при различных плотностях тока

Таблица 1.8.

## Опыт №8

$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 10$  мин,  $i = 1,0 - 3,5 \text{ А/дм}^2$ , электролит №5, рН = 2,1,  
без перемешиванием

Образец	1	2	3	4	5	6
Площадь $S$ , дм <sup>2</sup>	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Плотность тока $i$ , А/ дм <sup>2</sup>	1	1,5	2	2,5	3	3,5
Сила тока $I$ , А	0,24	0,36	0,48	0,6	0,72	0,84
Масса до осаждения $m_1$ , г	3,522	3,5796	3,5632	3,529	3,5324	3,374
Масса после осаждения $m_2$ , г	3,5317	3,5975	3,5892	3,5628	3,568	3,42
$\Delta m$ , г	0,0097	0,0179	0,026	0,0338	0,0356	0,046
Выход по току ВТ, %	20,0	24,77	27,00	28,1383	25,01	27,36
Толщина покрытия $\delta$ , мкм	0,558	1,022	1,483	1,921	1,977	2,6138
Содержание никеля $W_{Ni}$ , мас. %	7,66	11,31	11,8	13,52	24,86	13,76
Содержание цинка в $W_{Zn}$ , мас. %	92,34	88,69	88,2	86,48	75,14	86,24
Выход по току Ni, %	1,6967	3,0820	3,5029	4,1741	6,7365	4,1296
Выход по току Zn, %	18,361	21,696	23,505	23,968	18,2789	23,2353
Плотность покрытия $d$ , г/см <sup>3</sup>	7,2433	7,2970	7,3043	7,3299	7,5037	7,3335
Скорость осаждения покрытия, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	1,0393	1,9258	2,7988	3,6454	3,8883	4,9626
Скорость осаждения Ni, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,0879	0,2395	0,3630	0,5407	1,0472	0,7489
Скорость осаждения Zn, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,9514	1,6862	2,4358	3,1047	2,8413	4,2137

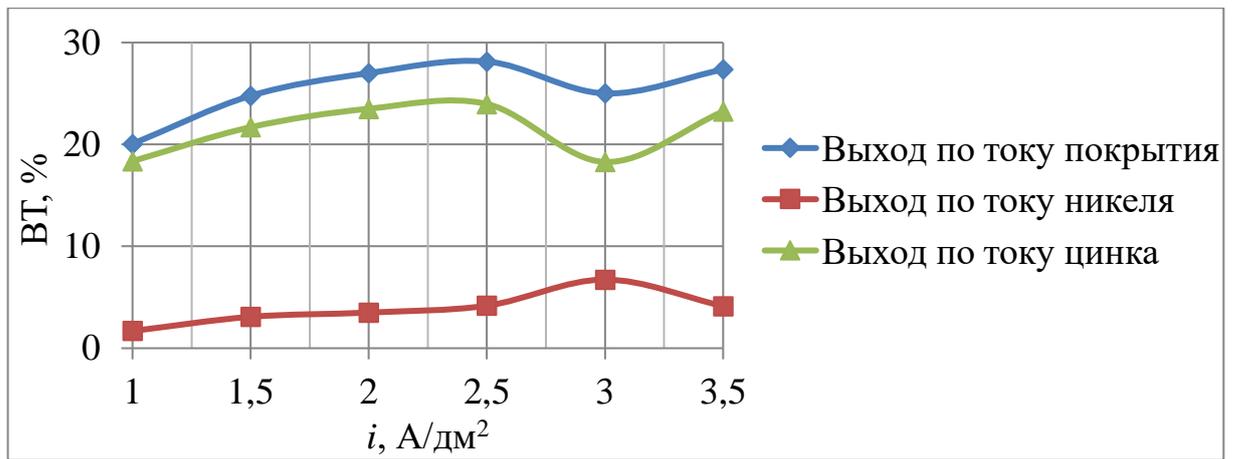


Рис. 1.36. Зависимость выхода по току цинка, никеля и покрытия от плотности тока

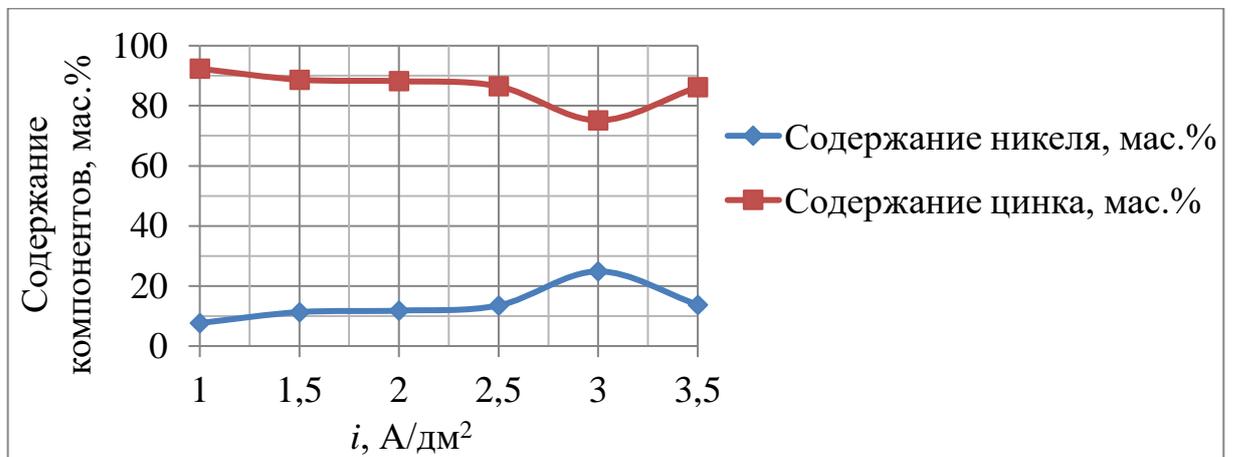


Рис. 1.37. Зависимость содержания цинка и никеля от плотности тока

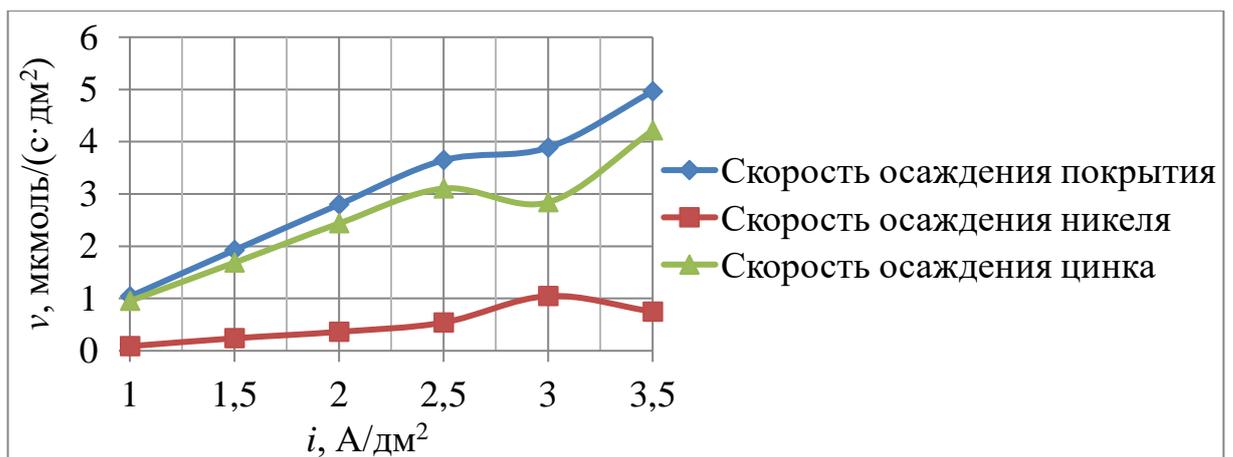


Рис. 1.38. Зависимость скорости осаждения цинка, никеля и покрытия от плотности тока

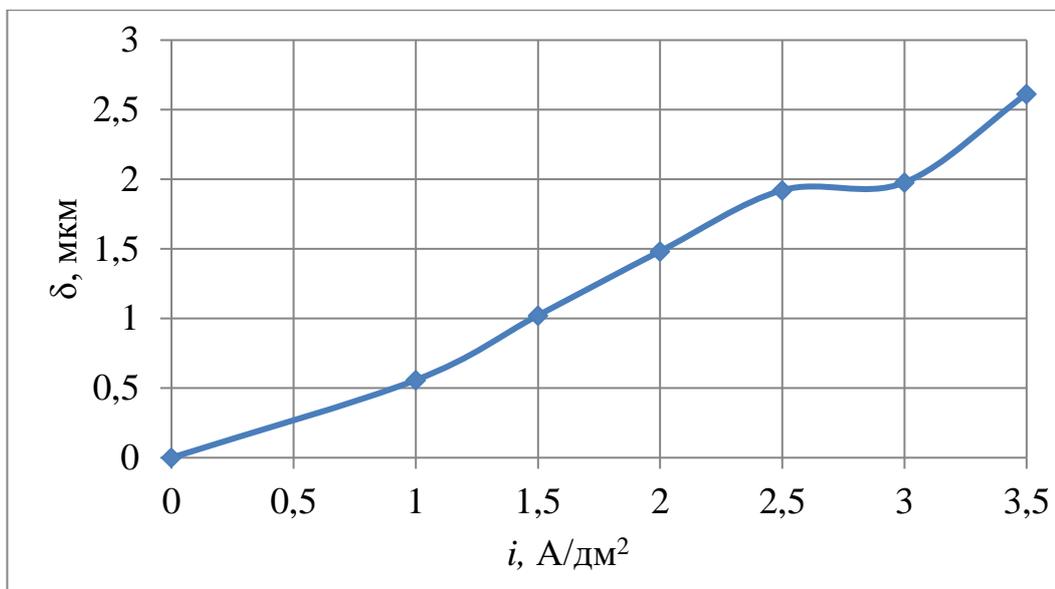


Рис. 1.39. Зависимость толщины осажденного слоя от плотности тока



а)  $i = 1,0 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  б)  $i = 1,5 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  в)  $i = 2,0 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$



г)  $i = 2,5 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  д)  $i = 3,0 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$  в)  $i = 3,5 \text{ A/dm}^2$ ,  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Рис. 1.40. Внешний вид пластин, полученных при осаждении в электролите №5 при различных плотностях тока

Таблица 1.9.

## Опыт №9

$T = 20 - 70^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 10$  мин,  $i = 2,0$  А/дм<sup>2</sup>, электролит №5, рН = 2,1,  
без перемешиванием

Образец	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Площадь $S$ , дм <sup>2</sup>	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
Температура электролита, °С	20	30	40	50	60	70
Плотность тока $i$ , А/ дм <sup>2</sup>	2	2	2	2	2	2
Сила тока $I$ , А	0,58	0,6	0,66	0,51	0,53	0,62
Время осаждения $t$ , с	600	600	600	600	600	600
Масса до осаждения $m_1$ , г	3,4732	3,4219	3,5299	3,5444	3,6013	3,4799
Масса после осаждения $m_2$ , г	3,496	3,446	3,549	3,55	3,60	3,48
$\Delta m$ , г	0,0233	0,0241	0,0198	0,0056	0,0005	0,0021
Выход по току ВТ, %	24,26	25,17	20,64	5,87	0,53	2,27
Толщина покрытия $\delta$ , мкм	1,324	1,361	1,122	0,314	0,028	0,111
Содержание никеля $W_{Ni}$ , мас. %	13,86	16,79	15,17	19,64	24,78	47,13
Содержание цинка $W_{Zn}$ , мас. %	86,14	83,21	84,83	80,36	75,22	52,87
Плотность покрытия $d$ , г/см <sup>3</sup>	7,335	7,379	7,354	7,423	7,502	7,870
Скорость осаждения Ni, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	0,382	0,479	0,355	0,130	0,015	0,117
Скорость осаждения Zn, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	2,132	2,130	1,784	0,478	0,039	0,118
Скорость осаждения покрытия, мкмоль/(с·дм <sup>2</sup> )	2,514	2,609	2,139	0,61	0,05	0,23
Выход по току Ni, %	3,052	3,696	2,494	1,18	0,13	0,87
Выход по току Zn, %	17,02	16,44	12,52	4,341	0,349	0,881

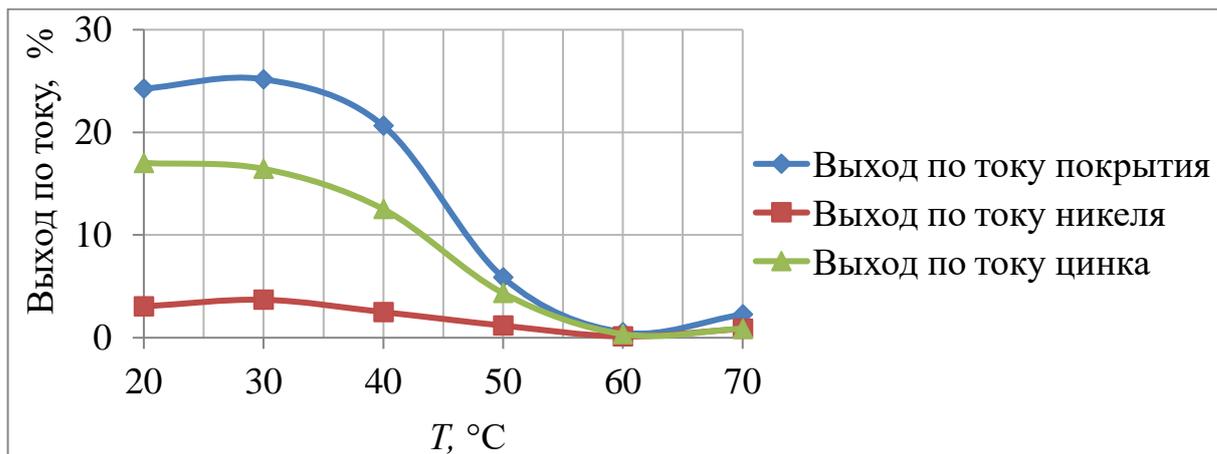


Рис. 1.41. Зависимость выхода по току цинка, никеля, покрытия от температуры электролита

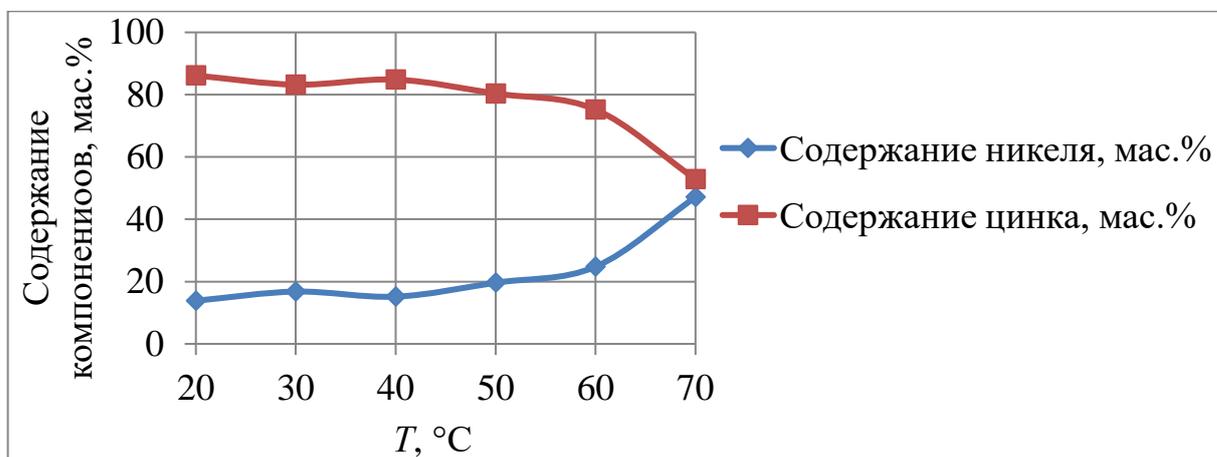


Рис. 1.42. Зависимость содержания цинка и никеля от температуры электролита

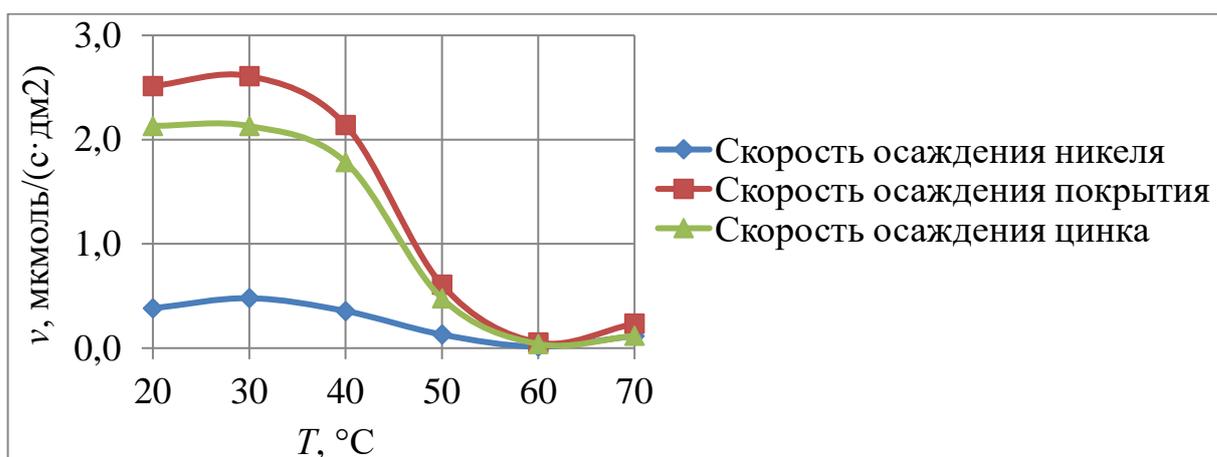


Рис. 1.43. Зависимость скорости осаждения цинка, никеля и покрытия от температуры электролита

