

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ 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»

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

Рецензент, к.т.н.

_____ А.А. Корсаков
_____ 2020 г.

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

_____ Д.А. Винник
_____ 2020 г.

Электроосаждение цинк-никелевых покрытий на латунную и стальную подложки

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА
К ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЕ
ЮУрГУ–220402.2020.147. ПЗ ВК НИР

Руководитель работы, доцент, к.х.н.
_____ С.В. Штин
_____ 2020 г.

Автор ВКР
студент группы П-243
_____ М.В. Дунаев
_____ 2020 г.

Нормоконтролер, доцент, к.х.н.
_____ С.В. Штин
_____ 2020 г.

Челябинск 2020

РЕФЕРАТ

Дунаев М.В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий на латунную и стальную подложки. – Челябинск: ЮУрГУ, П – 243, 2020. – 105 с., 88 ил., 26 табл., библи. сп. – 32 наим., 1 прил.

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

Работа посвящена исследованию влияния параметров электролиза на процесс электроосаждения цинк-никелевых покрытий из слабокислого электролита на латунную и стальную подложки. Целью исследования является описание механизма осаждения цинк-никелевых покрытий, изучение их свойств и разработка рекомендаций по подбору 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 на электроосаждение покрытий следующих факторов: влияние плотности тока, температуры электролита, перемешивания электролита, времени осаждения, материала подложки и состава используемого электролита;
- 4) исследованы фазовый состав, микрорельеф поверхностей, размеры зерен, рассчитаны выход по току и скорость осаждения покрытий.

Область применения - опытные данные могут использоваться в гальванотехнике для получения качественных покрытий.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
1.1. Получение и свойства покрытий на основе никеля и цинка.....	10
1.2. Механизм осаждения цинк-никелевых покрытий.....	11
1.3. Фазовые структуры цинк-никелевых покрытий.....	13
1.4. Факторы, влияющие на свойства цинк-никелевых покрытий.....	14
1.4.1. Влияние состава электролита.....	14
1.4.2. Влияние температуры электролита.....	15
1.4.3. Влияние перемешивания электролита.....	16
1.4.4. Влияние pH электролита.....	16
1.4.5. Влияние плотности тока.....	17
1.4.6. Влияние поверхностно-активных веществ.....	17
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Методика эксперимента	
2.1.1. Приготовление электролита для электроосаждения покрытий.....	21
2.1.2. Подготовка образцов.....	21
2.1.3. Установка для электроосаждения покрытий.....	22
2.1.4. Определение плотности тока в ячейке Хулла.....	22
2.1.5. Методика определения выхода по току покрытий.....	24
2.1.6. Исследование химического состава электроосажденных покрыв- тий.....	26
2.2. Обсуждение результатов.....	26
2.2.1. Влияние плотности тока на свойства покрытий.....	26
2.2.2. Влияние перемешивания электролита на свойства покрытий.....	34
2.2.3. Влияние температуры электролита на свойства покрытий.....	42
2.2.4. Влияние количества добавок блескообразователей на свойства по- крытий.....	54
2.2.5. Влияние времени осаждения на свойства покрытий.....	58

ВЫВОДЫ.....	65
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	67
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	70

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день покрытия различными электролитическими сплавами играют огромную роль в различных отраслях промышленности во многих странах мира, потому что данные сплавы обладают рядом преимуществ перед покрытиями чистыми металлами. Долгое время для защиты деталей в промышленности применяли покрытия на основе кадмия, однако из-за высокой токсичности данного металла, остро встал вопрос об отказе его применения. 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 [1, 2].

Покрытия сплавом цинк - никель обладают рядом высоких эксплуатационных свойств: высокой коррозионной стойкостью, устойчивостью к воздействию повышенных температур в течение продолжительного времени без заметной потери качества защиты; сплавы цинк - никель обладают потенциалом более отрицательным по сравнению со сталью, что позволяет использовать данные покрытия в качестве защитно-декоративных [3].

Основной особенностью электроосаждения цинк - никелевых сплавов является сложность механизмов протекания процесса, при котором скорость осаждения более благородного металла ниже, чем менее благородного. Данный процесс получил название «аномального» соосаждения, в отличие от более распространенного «нормального» соосаждения. При «аномальном» соосаждении покрытия, полученные из электролита с эквимольными концентрациями никеля и цинка, имеют в составе значительно меньшее содержание никеля [4 - 5]. Высокая сложность протекающих процессов затрудняет получение покрытий с заранее заданными свойствами. 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 на латунную и стальную подложки.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Получение и свойства покрытий на основе никеля и цинка

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

Из-за высокой коррозионной стойкости, цинковые покрытия широко применяют во многих отраслях промышленности для защиты изделий от коррозии, но коррозионная стойкость этих покрытий в условиях морской атмосферы невелика, поэтому в их состав часто добавляют легирующие элементы. Цинковые покрытия редко применяют в качестве декоративных, ввиду того, что при контакте с воздухом данные покрытия могут потускнеть и покрыться грязно-серыми пятнами. При выборе определенных условий электролиза и добавлении поверхностно-активных веществ, возможно получить блестящие цинковые покрытия [3–5].

Для осаждения цинка применяют 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].

Никелевые покрытия обладают высокой твердостью (1500 МПа), удельным электросопротивлением ($8,3 \cdot 10^{-2}$ Ом·м) и отражательной способностью (58–62%). Кроме того никелевое покрытие является защитно-декоративным, обладающим коррозионной стойкостью, а добавки блескообразователей и ПАВ позволяют получить блестящие и износостойкие никелевые покрытия. Данные покрытия можно наносить на титан, медь, вольфрам, железо и другие металлы [1].

Электроосаждение никеля сопровождается катодной и анодной поляризацией, которая зависит от состава электролита и условий проведения процесса. При не-

больших значениях рН электролита на катоде большая доля тока расходуется на выделение водорода, и процесс никелирования может перестать протекать. При больших значениях рН электролита получают шероховатые и хрупкие покрытия по причине защелачивания прикатодного слоя и соосаждения гидратированных солей никеля [2].

Цинк-никелевые покрытия обладают высокими механическими, антикоррозионными свойствами, защищают изделия от коррозии в атмосфере с переменной влажностью и температурой [1]. Соосаждение цинка и никеля может происходить как в слабокислых и щелочных, так и в нейтральных электролитах.

Главным недостатком цинк-никелевых покрытий является то, что даже несмотря на существование множества работ, посвященных получению данных покрытий, до сих пор нет четкого представления о самом механизме их электроосаждения, что приводит к трудности подбора состава и режима осаждения для получения покрытий с определенными свойствами.

1.2 Механизм осаждения цинк-никелевых покрытий

Процесс электроосаждения цинк-никелевых покрытий описывают термины «нормального» и «аномального» осаждения, характеризующихся сложным механизмом протекания процесса.

При аномальном осаждении ионы цинка осаждаются предпочтительнее, чем ионы никеля. Электролит, содержащий одинаковые концентрации Zn и Ni в составе покрытия имеет значительно меньшее содержание никеля, тогда как величины стандартных потенциалов для Ni и Zn относительно стандартного водородного электрода составляют: $E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = -0,250$ В и $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763$ В [8, 9]. Из этого следует, что покрытие необходимого состава осаждается только из электролита с концентрацией ионов никеля намного больше, чем ионов цинка. Осаждение Zn-Ni покрытий из слабокислого хлоридного электролита показало, 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 значительное влияние на рН прикатодного слоя и на катодный выход по току. Когда концентрация цинка варьируется в пределах 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.

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

В работе [10] предполагается, что первым осаждается более электроположительный компонент покрытия, и объясняется тем, что при осаждении сплава с соотношением ионов $Ni^{2+}/Zn^{2+} = 2/1$ было получено блестящее покрытие с 14 мас.% никеля. В то же время 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 возрастает. На процесс осаждения покрытия оказывает влияние внедрение электроотрицательного компонента в сильно дефектные структуры покрытия электроположительного компонента и фазовый состав образующегося сплава [10].

Особенное воздействие на процесс осаждения покрытия оказывает микропрофиль подложки осаждаемого материала. Цинк значительно быстрее осаждается на микровыступах, так как ионы цинка осаждаются на 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 возможно образование как твердых растворов, так и химических соединений. К параметрам, оказывающим влияние на фазовую структуру сплава, относят химический состав сплава, плотность тока и тип электролита.

Влияние состава раствора было установлено рентгенографическим исследованием - 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 цинка и фазы интерметаллида $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (γ -фазы), причем с увеличением содержания никеля доля кристаллического цинка уменьшается, а доля γ -фазы растет. С увеличением содержания никеля в покрытиях от 20,7 до 51,6 ат.% наряду с указанным интерметаллидом появляется фаза кристаллического никеля, а также наблюдается уменьшение доли γ -фазы и, наоборот, увеличение доли кристаллического никеля. Цинк-никелевые покрытия, осажденные из растворов, содержащих 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 никеля (до 2 ат.%), при данной концентрации никеля в сплаве не обнаружены фазы кристаллического цинка и γ -фаза, а образуется одна δ -фаза интерметаллид $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$, состав которого соответствует содержанию никеля в сплаве 12,0 ат.%. Увеличение концентрации никеля в пленках до 19 ат.% приводит к формированию фазы интерметаллид $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$. При содержании никеля в покрытиях до 33,4 ат.% образуется твердый раствор никеля в интерметаллиде $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, при большем количестве нике-

ля (68,0 и 76,4 ат.%) пленки представляют собой равновесный твердый раствор цинк-никеля. Рентгенографически установлено уменьшение размера зерен покрытия при увеличении в них содержания никеля от сотен (100–150 нм – для цинка) 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 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, твердые растворы цинка в никеле, Ni в $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) [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_1 , γ и δ (см. рисунок 1.1) [14].

1.4 Факторы, влияющие на свойства цинк-никелевых покрытий

К факторам, влияющих на свойства цинк-никелевых покрытий, относят состав электролита, температуру электролита, перемешивание электролита, pH электролита, концентрацию компонентов в растворе, время осаждения, плотность тока, применение поверхностно-активных веществ [4, 15].

1.4.1 Влияние состава электролита

Для осаждения цинк-никелевых покрытий, при разных режимах осаждения и с разным содержанием никеля в покрытии, существует большое количество составов электролитов. К таким электролитам относятся: оксалатные, пирофосфатные, цианистые, цианидные, хлористые, сульфатные, аммиакатные, сульфатные и комплексные, такие как хлоридно-аммиакатные, этилендиаминовые и другие.

Покрытия из цианистых электролитов содержат от 0,5 до 2 % никеля, блестящие со светло-желтым оттенком и имеют хорошую коррозионную стойкость в атмосфере с повышенной влажностью, чем простое цинковое покрытие [5].

Из аммиакатных электролитов образуются светло-серые покрытия с содержанием никеля 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 ни-

келя, тем больше повышается хрупкость покрытия в результате плохой адгезии с подложкой и наводороживанием. Лучшим по всем показателям являются покрытия с содержанием никеля 10–15 %. Покрытие эластичное, имеет анодный характер защиты изделия и является более коррозионно-стойким: продукты коррозии образуются на 14 сутки [7].

Пирофосфатные электролиты работают при невысоких катодных плотностях тока (до 5 А/дм²), но осадок не содержит оптимальных 7–11 % никеля и, следовательно, не имеет достаточную коррозионную стойкость и пластичность [16].

Таким образом, при разных видах электролитов механизм осаждения покрытий различен.

1.4.2 Влияние температуры электролита

Повышение температуры электролита снижает поляризацию для более благородного металла, снижает диффузионные ограничения для менее благородного металла, что способствует образованию крупных кристаллов в осадке, увеличивает выход металла по току и приводит к уменьшению количества внедряющегося в покрытие водорода.

На примере хлоридного электролита известно, что повышение температуры от 20 до 60 °С сопровождается увеличением содержания никеля в покрытии. Данная зависимость объясняется уменьшением катодной поляризации при восстановлении ионов никеля, и наблюдается при электроосаждении покрытий из аммиакатных и цианистых электролитов.

Лучшие по качеству покрытия получаются при 40 °С – серого цвета, пластичные, при 60 °С – блестящие, но хрупкие, при 20 °С – темные, пластичные. В цианистых электролитах покрытия получаются блестящими, но с повышением температуры до 40 °С они темнеют [13].

1.4.3 Влияние перемешивания электролита

Для поддержания постоянной концентрации раствора у электродов и устранения концентрационной поляризации, на производстве применяют перемешивание

в электролитических ваннах. Однако при перемешивании следует периодически фильтровать раствор для очистки его от загрязнений шламом.

На данный момент не установлено однозначного влияния перемешивания на вид покрытий. При перемешивании получаются как крупнозернистые, так и мелкозернистые покрытия.

Перемешивание электролита осуществляют с использованием мешалок, сжатого воздуха, либо проводят циркуляцию электролита во всем объеме электролитической ванны [4, 5, 15].

1.4.4 Влияние pH электролита

Существенное влияние на процесс электрокристаллизации цинк-никелевых покрытий оказывает величина pH раствора. Установлено, повышение значения pH электролита сопровождается увеличением содержания никеля в покрытии и увеличением выход по току, причем на выход по току изменение значения pH оказывает меньшее влияние.

При осаждении из кислого (pH = 3–4) электролита, покрытие будет хрупким с большими внутренними напряжениями, и при осаждении выделяется водород.

Для поддержания постоянной величины pH используют буферные растворы. Наиболее эффективные буферные растворы готовят из растворов слабой кислоты (например, борная, лимонная и аминокислоты) и ее соли или слабого основания и его соли [16 - 20].

1.4.5 Влияние плотности тока

Увеличение плотности тока, во многих случаях, способствует образованию мелкозернистого покрытия, но, повышать плотность тока, не учитывая условия осаждения и параметры электролита, нельзя, так как это приводит к образованию рыхлого осадка в виде дендритов, и покрытие получается хрупким [5].

При электроосаждении цинк-никелевых сплавов было установлено, что в электролите состава (г/л): $ZnCl_2 - 100$, $NiCl_2 - 50$, $NH_4Cl - 250$; pH = 4,5 наблюдается сложная зависимость состава покрытия от плотности тока. В интервале плот-

ностей тока $i = 0,5 - 1 \text{ А/дм}^2$, содержание никеля превышает 10 %, но с ростом плотности тока оно уменьшается, однако, при $i = 3 \text{ А/дм}^2$, оно начинает медленно возрастать. Выход покрытия по току составляет 96–99 % и в интервале рН 2–5, температуры 20–60 °С и плотности тока 0,5–15 А/дм² практически не изменяется [21].

Повышение плотности тока (15–20 А/дм²) снижает склонность к дендридообразному росту. Электроосаждение в интервале пониженных плотностей тока (до 3 А/дм²) сопровождается образованием мелкокристаллических осадков столбчатого типа с грануловидными включениями, которые расположены по граням кристаллов. Выше 3 А/дм² начинается гомогенизация сплава с образованием новой фазы, что является причиной резкого изменения микротвердости [22].

1.4.6 Влияние поверхностно-активных веществ

Для улучшения структуры, эксплуатационных свойств покрытий и технологических показателей процесса электролиза (скорость осаждения, рассеивающая способность и др.) в качестве добавок к электролитам в гальванотехнике широко используются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Рациональность изучения влияния ПАВ на электроосаждение металлов определяется увеличением числа применяемых добавок. При этом, согласно литературным данным [15] обеспечение промышленности в эффективных регуляторах катодных процессов, осуществляется не полную меру – в отдельных случаях всего на 20–30 %.

Адсорбируясь на границе металл-электролит, органические присадки улучшают качество получаемых покрытий. Вместе с этим, с увеличением степени заполнения поверхности металлов молекулами или ионами ПАВ, эффективность действия добавок возрастает. 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].

Внешние условия протекания электродного процесса, такие как кислотность и температура среды, природа и концентрация анионов фона определяют эффективность влияния ПАВ.

Установлено влияние рН на процессы электровосстановления ионов металлов - определение формы существования адсорбированных частиц [23]. ПАВ, неспособные к присоединению протона, менее чувствительны к изменению рН (камфора, трибутилфосфат, бензоилпиперидин и др.). Данные вещества интересны в качестве ингибиторов электрокристаллизации металлов в широком интервале рН [24].

Адсорбция характеризуется изменением 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 цинка в раствор с ПЭПА. При переходе от нейтральных частиц ПЭПА к его положительно заряженному комплексу с ионами цинка область адсорбции расширяется в сторону отрицательных потенциалов, при которых происходит осаждение цинка, что и позволяет производительно применять ПЭПА в качестве добавки к щелочным электролитам.

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

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

В основу первого механизма легло то, что добавка не адсорбируется на чужеродной поверхности, а сильно адсорбируется на осаждаемом металле. Адсорбируясь на зародышах металла, она ингибирует их рост и тормозит развитие зон исключения зарождения. В результате увеличивается число действующих активных центров количество зародышей.

Второй механизм характеризуется тем, что добавка адсорбируется на активных центрах чужеродной поверхности и исключает их из процесса. При высоких концентрациях добавки активные центры полностью блокируются, что приводит к прекращению образования зародышей.

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].

В работах [27 - 32] были изучены характерные особенности выделения никеля и цинка из электролитов, содержащих глицин, однако вопрос о природе разряжающейся частицы и механизмах процесса остается открытым до сих пор. Это связано, с одной стороны, сложным составом электролита, с другой - значительным различием экспериментальных условий, даже у одних и тех же авторов.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методика эксперимента

2.1.1 Приготовление электролита для электроосаждения покрытий

Для исследования влияния параметров электролиза на процесс электроосаждения цинк-никелевых покрытий использовались хлоридные электролиты (см. таблицу 2.1).

Таблица 2.1 - Составы и концентрации использованных электролитов

Состав	Электролит		
	№1	№2	№3
Никель (II) сернокислый 6-водный $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, моль/л	0,329	0,329	0,329
Хлорид цинка ZnCl_2 , моль/л	0,048	0,048	0,048
Борная кислота H_3BO_3 , моль/л	1,012	1,012	1,012
Глицин $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$, моль/л	—	0,0147	—
Сахарин $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$, моль/л	—	—	0,0055
Барбитуровая кислота $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$, моль/л	—	—	0,0002
1,4-бутиндиол $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$, мл/л	—	—	0,5

Никель (II) сернокислый 6-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

Покрытия осаждали на образцы из латуни марки Л65 и стали марки Ст3. Перед осаждением образцы из латуни подвергались травлению в смеси неорганических кислот, в течение 30 с при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ в растворе состава: 4 мас.% HF + 8 мас. % HNO_3 , из стали Ст3 в растворе 30 мас. % HCl. Затем тщательно промывались в дистиллированной воде [25]. Катодами служили пластины из меди.

2.1.3 Установка для электроосаждения покрытий

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

Для электроосаждения использовался электролизёр (см. рисунок 2.1.), который состоит из ванны 1 (стеклянный стакан) с электролитом, источника постоянного тока 4, двух никелевых анодов 2, погруженных в электролит с пластинкой из материала подложки 3 (катод).

2.1.4 Определение плотности тока в ячейке Хулла

Определение рабочих плотностей тока для приготовленных электролитов осуществлялось с использованием электрохимической ячейки с угловым катодом – 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 пластину такого же состава, как исследуемые пластины.

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

Допустимые плотности тока i_k (А/дм²) определяются для ячейки Хулла по формуле:

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

Пластина после осаждения в ячейке Хулла прикладывается к шкале распределения тока на катоде (см. рисунок 2.3), и по ней определяется интервал плотностей тока, при которых получают покрытия с требуемыми качествами (см. рисунок 2.4).

Таблица 2.2 - Режим электролиза

Электролит	№1 – №3
Сила тока, А	2,0
Время процесса, мин	10
Температура, °С	20
Материал катода	Латунь Л65, сталь Ст3
Материал анода	Никель

2.1.5 Методика определения выхода по току покрытий

Выход по току рассчитывается по формуле:

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

где m_1 – масса катода до нанесения покрытия, г;

m_2 – масса катода после нанесения покрытия, г;

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

Закон Фарадея:

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

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

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

M – молярная масса вещества, г/моль;

z – валентное число ионов вещества;

I – сила тока в цепи, А;

t – время электролиза, мин.

Так как осуществлялось осаждение двухкомпонентного покрытия, для дальнейших расчетов требуется молярная масса двух веществ, называемая эквивалентной молярной массой покрытия $M_{\text{спл}}^{\text{экв}}$, и закон Фарадея будет записываться в виде:

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

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

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

Преобразование уравнения (2.5) привод к виду:

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

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

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

2.1.6 Исследования химического состава электроосажденных покрытий

Исследование состава проводилось с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL.

Сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM–6460LV с компьютерным контролем позволяет исследовать морфологию поверхности образца, а также измерять размеры, формы, ориентации и других параметров микро- и нано-объектов в диапазоне от нескольких сантиметров до долей нанометров. Использование низковакуумной модификации (LV) позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящим слоем.

2.2 Обсуждение результатов

Электроосаждение цинк-никелевых покрытий проводилось с использованием растворов на основе сульфатных и хлоридных солей никеля и цинка с различными буферными добавками (см. таблицу 2.1).

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

2.2.1 Влияние плотности тока на свойства покрытий

Оценка влияния плотности тока на свойства покрытий, осажденных из электролитов, была получена при проведении серии опытов, в которых использовались электролиты № 1 и № 2. Полученные результаты позволили построить графики зависимостей свойств покрытий от плотности тока на латунную и стальную подложки.

Электролит № 1

Состав электролита № 1 представлен в таблице 2.3.

Выбранная с использованием ячейки Хулла рабочая плотность тока составляла 0,5 - 3,0 А/дм²

Таблица 2.3 - Состав и концентрация электролита № 1

Электролит № 1	
Состав	Концентрация, моль/ л
Никель (II) сернокислый 6-водный NiSO ₄ ·6H ₂ O	0,329
Хлорид цинка ZnCl ₂	0,048

Борная кислота H_3BO_3	1,012
pH раствора	4,8

Рисунок 2.5 показывает, что толщина осажденного с увеличением плотности тока возрастает, как на латунной подложке, так и на стальной и превышает 3 мкм.

Из графика на рисунке 2.6 видно, что с увеличением плотности тока происходит увеличение скорости осаждение сплава, а также его компонентов.

Зависимость на рисунке 2.7 показывает, что увеличение плотности тока сопровождается уменьшением выхода по току для покрытий, как для латунной подложки, так и для стальной.

Осаждение покрытий из электролита № 1 сопровождалось выделением водорода на катоде, что ухудшало качество покрытий (см. Приложение А).

Оценка влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий осуществлялась с использованием микрофотографий поверхности исследованных образцов, полученных на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV (см. рисунок 2.8). Увеличение плотности тока приводит к увеличению числа сферических зерен для всех видов подложек.

Рисунок 2.8 – Микрофотографии поверхности полученных цинк-никелевых покрытий, осажденных в электролите № 1 при различных плотностях тока: а) для латуни Л65; б) для стали Ст3

Электролит № 2

Состав электролита № 2 представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Состав и концентрация электролита № 2

Электролит № 2	
Состав	Концентрация, моль/ л
Никель (II) сернокислый 6–водный $NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0,329
Хлорид цинка $ZnCl_2$	0,048
Борная кислота H_3BO_3	1,012

Глицин $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$	0,0147
pH раствора	4,4

Использование добавок глицина позволило не только уменьшить выделение водорода на катоде, повысить качество покрытия (см. Приложение А), но и увеличить диапазон рабочих плотностей тока, который оказался равным 0,1- 3,0 А/дм².

Полученные результаты (см. рисунки 2.9 - 2.11) оказались аналогичны результатам, полученным при осаждении образцов из электролита № 1.

Анализ влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий на рисунке 2.12 показал, что увеличение плотности тока способствует образованию большого количества зерен сферической формы.

На основе полученных данных (см. рисунки 2.5 - 2.12), проведем сравнение используемых электролитов на параметр выхода по току - рисунок 2.13.

Анализ рисунка 2.13 показал, что выходы по току у использованных электролитов практически одинаковые, однако, из-за добавок глицина, электролит № 2 можно использовать в более широком интервале плотностей тока, и полученные покрытия имеют повышенные характеристика внешнего вида (см. Приложение А).

2.2.2 Влияние перемешивания электролита на состав покрытий

Перемешивание электролита позволяет поддерживать постоянную концентрацию раствора у электродов и устранить концентрационную поляризацию.

Для оценки влияния перемешивания на свойства покрытий образцов, осажденных из электролитов, была проведена серия опытов, в которой использовались электролиты № 1 и № 2. Исходя из полученных данных были построены графики зависимостей свойств покрытий от параметров электроосаждения.

Электролит №1

Состав электролита № 1 представлен в таблице 2.3.

Рабочая плотность тока подбиралась с использованием ячейки Хулла и равна 0,5 - 3,0 А/дм².

Анализ графиков на рисунках 2.14 - 2.16 показал:

1) Увеличение плотности тока с перемешиванием электролита повышает толщину покрытия;

2) Скорость осаждения сплава и его компонентов с перемешиванием электролита для латунной подложки с увеличением плотности тока увеличивается, а для стальной - понижается;

3) Увеличение плотности тока с перемешиванием электролита сопровождается понижением плотности по току. б)

Рисунок 2.16 - Зависимость выхода по току от плотности тока с перемешиванием электролита :а) для латуни Л65; б) для стали Ст3

Микрофотографии поверхности на рисунке 2.17 показали, что увеличение плотности тока с перемешиванием электролита способствует образованию мелкозернистой структуры поверхности исследуемых образцов.

Электролит №2

Состав электролита № 2 представлен в таблице 2.4.

Осаждение проводилось в диапазоне рабочих плотностей тока 0,5 - 3,0 А/дм².

Проанализировав графики на рисунках 2.18 - 2.20, можно сделать вывод, что повышение плотности тока и перемешивание электролита увеличивает толщину покрытия, скорости осаждения сплава и его компонентов, а также понижает выход по току.

Микрофотографии поверхности полученных цинк-никелевых покрытий показали, что увеличение плотности тока и перемешивание электролита позволило получить покрытия с мелкозернистой структурой сферической формы.

Рисунок 2.21 - Микрофотографии поверхности полученных цинк-никелевых покрытий, осажденных в электролите № 2 при различных плотностях тока с перемешиванием электролита: а) для латуни Л65; б) для стали Ст3

Влияние перемешивание электролита на выход по току можно наблюдать на рисунке 2.22. Несмотря на то, что перемешивание понижает выход по току, полученные покрытия имеют повышенные декоративные свойства (см. Приложение А) из-за того, что перемешивание обеспечивает постоянную концентрацию раствора у электродов и устраняет концентрационную поляризацию.

2.2.3. Влияние температуры электролита на свойства покрытия

Для исследования влияния температуры на свойства покрытий, осажденных из электролитов, была проведена серия опытов, в которой использовались электролиты № 1 - 3. Полученные данные позволили построить графики зависимостей свойств покрытий от параметров электроосаждения.

Электролит № 1

Состав электролита № 1 представлен в таблице 2.3.

Рабочая плотность тока - 1,0 А/дм².

Анализ графиков на рисунках 2.23 - 2.25 показал:

1) Увеличение температуры электролита до 40 °С повышает толщину покрытия. Дальнейшее увеличение температуры уменьшает толщину покрытия;

2) Скорость осаждения сплава и цинка с увеличением температуры электролита понижается за счет смещения равновесия процесса осаждения цинка в обратную сторону, а никеля - увеличивается из-за снижения его поляризации.

3) Повышение температуры электролита понижает выход по току сплава и цинка, а выход по току никеля увеличивается, следствием чего является увеличение содержания никеля и уменьшение содержание цинка (см. Приложение А).

Анализ микрофотографий поверхности (см. рисунок 2.26) показал, что увеличение температуры электролита выше 40 °С приводит к уменьшению количества зерен сферической формы, связанное с увеличением содержания никеля и уменьшением цинка.

Электролит № 2

Состав электролита № 2 представлен в таблице 2.4.

Осаждение проводилось при $i = 1 \text{ А/дм}^2$.

Анализ графиков на рисунках 2.27 - 2.29 показал, что зависимости толщины покрытий, скоростей осаждения и выходов по току аналогичны результатам осаждения в электролите № 1 (см. рисунки 2.23 - 2.25).

Анализ микрофотографий поверхности рисунке 2.30 показал, что увеличение температуры электролита № 2 выше 40 °С привело к увеличению количества зерен округлой формы.

Электролит № 3

Состав электролита № 3 представлен в таблице 2.5.

Осаждение проводилось при $i = 1 \text{ А/дм}^2$.

Таблица 2.5 - Состав и концентрация электролита № 3

Электролит № 3	
Состав	Концентрация, моль/ л
Никель (II) сернокислый 6-водный $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,329
Хлорид цинка ZnCl_2	0,048
Борная кислота H_3BO_3	1,012
Сахарин $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$	0,0055
Барбитуровая кислота $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	0,0002
1,4-бутиндиол $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	0,5

Анализ графиков на рисунках 2.31 - 2.33 показал:

1) Увеличение температуры электролита во всех исследуемых диапазонах повышает толщину покрытия во всех, которая не превышает 1 мкм;

2) Скорость осаждения сплава увеличением температуры электролита практически не изменяется, скорость осаждения цинка понижается на латунной подложке за счет смещения равновесия процесса осаждения цинка в обратную сторону и не изменяется на стальной, а никеля - увеличивается из-за снижения его поляризации;

3) Повышение температуры электролита на латунной подложке практически не изменяет выход по току сплава, понижает для цинка и увеличивает для никеля. Для стальной - повышение выхода по току сплава, никеля, и практически, не изменяет выход по току для цинка.

Следствием вышесказанного является увеличение содержания никеля и уменьшение содержание цинка (см. Приложение А).

Анализ микрофотографий поверхности показал, что увеличение температуры электролита № 3 выше 40 °С приводит к уменьшению числа зерен округлой формы вследствие увеличения содержания никеля и понижения содержания цинка.

Рисунок 2.34 - Микрофотографии поверхности полученных цинк-никелевых покрытий, осажденных в электролите № 3 при различных температурах: а) для латуни Л65; б) для стали Ст3

Сравнение выхода по току для электролитов № 1 - 3 показано на графике 2.35. Увеличение температуры электролита способствует понижению выхода по току для электролитов № 1 и № 2. Влияние повышения температуры электролита на выход по току для электролита № 3 практически отсутствует. Однако, значение выхода по току достаточно мало, но показатель декоративных свойств полученных покрытий достаточно высокий (см. Приложение А).

2.2.4 Влияние добавок блескообразователей на свойства покрытий

Для определения влияния добавок блескообразователей на процесс электроосаждения был проведен ряд опытов, в основе которого использовался состав электролита № 1 (см. Таблицу 2.3). В данный электролит постепенно вводилась добавка блескообразователей, состав порции которой приведен в таблице 2.6. Полученные данные позволили построить графики зависимостей свойств покрытий от параметров электроосаждения. Рабочая плотность тока - 1,0 А/дм².

Таблица 2.6 - состав порции используемой добавки блескообразователей

Состав добавки	Количество
Сахарин $C_7H_5NO_3S$, моль/л	0,00078
Барбитуровая кислота $C_4H_4N_2O_3$, моль/л	0,00003
1,4-бутиндиол $C_4H_6O_2$, мл/л	0,07

Проанализировав графики на рисунках 2.36 - 2.38, можно сделать вывод, что увеличение количества порций добавки блескообразователей не только повышает толщину покрытия, которая не превышает 1,5 мкм, но и скорости осаждения сплава и его компонентов. Выход по току сплава и его компонентов также увеличивается, но не превышает 12%. Помимо этого увеличение количества порций добавки блескообразователей повышает декоративные свойства покрытий (см. Приложение А).

Рисунок 2.38 - Зависимость выхода по току от количества порций добавок:
а) для латуни Л65; б) для стали Ст3

Анализ микрофотографий поверхности показал, что увеличение количества порций добавок блескообразователей сопровождается повышением числа глобулярных зерен, наблюдаемых, в большей степени, на стальной подложке.

Рисунок 2.39 - Микрофотографии поверхности полученных цинк-никелевых покрытий, осажденных в электролите № 3 с разным количеством порций добавок:
а) для латуни Л65; б) для стали Ст3

2.2.5 Влияние времени осаждения на свойства покрытий

Оценка влияния времени осаждения на свойства покрытий, осажденных из электролитов, была получена при проведении серии опытов, в которых использовались электролиты № 1 и № 2. Полученные результаты позволили построить графики зависимостей свойств покрытий от времени осаждения на латунную и стальную подложки.

Электролит № 1

Состав электролита № 1 представлен в таблице 2.3.

Рабочая плотность тока подбиралась с использованием ячейки Хулла и равна $1,0 \text{ А/дм}^2$.

Анализ графиков на рисунках 2.40 - 2.42 показал:

1) Увеличение времени осаждения сопровождается повышением толщины покрытия, которая не превышает 4 мкм;

2) Скорость осаждения сплава и его компонентов с времени осаждения незначительно уменьшается (сплав и никель) и незначительно увеличивается (никель);

3) С повышением времени осаждения выход по току незначительно уменьшается и не превышает 25% для латунной подложки и 35% для стальной.

Полученные микрофотографии поверхности исследованных образцов на сканирующем электронном микроскопе показали, что увеличение времени осаждения сопровождается увеличением числа мелких зерен сферической формы и небольшого числа крупных зерен (см. рисунок 2.43).

Электролит № 2

Состав электролита № 2 представлен в таблице 2.4.

Рабочая плотность тока $1,0 \text{ А/дм}^2$.

Результаты опыта (см. рисунки 2.44 - 2.46) оказались аналогичны результатам, полученным при осаждении образцов из электролита № 1 для латунной и стальной подложек.

Для оценки влияния плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий были сняты микрофотографии исследованных образцов. Результаты показали, что увеличение времени осаждения способствует образованию большого количества округлых зерен для латунной подложки и коалиции зерен для стальной.

Рисунок 2.47 - Микрофотографии поверхности полученных цинк-никелевых покрытий, осажденных в электролите № 2 при различном времени осаждения: а) для латуни Л65; б) для стали Ст3

ВЫВОДЫ

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

2. Опытным путем установлено, что при осаждении цинк – никелевого покрытия во всем интервале рабочих плотностей тока наблюдается аномальное соосаждение цинка и никеля - скорость осаждения цинка во всех опытах выше, чем скорость осаждения никеля. Также 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 добавок глицина позволяет повысить интервал допустимых плотностей тока без ухудшения качества покрытия, увеличить скорости осаждения и выхода по току из-за образования электрохимических активных комплексов никеля с глицином на никелевом аноде. Также глицин понижает выход водорода на поверхности осаждаемых пластин, и покрытия получается с меньшим количеством дефектов.

4. Опыты с перемешиванием электролита показали, что в зависимости от состава электролита перемешивание по-разному влияет на скорость осаждения никеля и цинка. Покрытия, осажденные на латунные подложки, во всем интервале рабочих плотностей тока характеризуются повышением скорости осаждения сплава и его компонентов, а на стальной подложке - понижением. Выход по току понижается в обоих случаях. Для электролита № 2 скорости осаждения сплава и компонентов повышаются независимо от типа подложки. Выход по току понижается. Несмотря на это декоративные свойства полученных покрытий намного выше, по причине того, что перемешивание обеспечивает постоянство концентрации раствора у электродов и устраняет концентрационную поляризацию.

5. Изучение влияния температуры электролита на электроосаждение показало, что скорость осаждения покрытия и цинка уменьшается с ростом температуры, а никеля - возрастает. С увеличением температуры доля никеля в покрытии увеличивается. Покрытия, осажденные при температуре электролита выше 40 °С, обладают чёрным окрасом и ярким блеском.

6. Опыты с добавлением блескообразователей в электролит показали, что толщина покрытия, скорость осаждения, выход по току повышаются при увеличении данных добавок в электролите.

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.
27. Иванов, С.В. Влияние адсорбции глицинатных комплексов меди и никеля на процесс их электрохимического восстановления. / С.В. Иванов, П.А. Манорик, Т.И. Глушко // Украинский химический журнал. 1990. Т. 56. № 10. С. 1062.
28. Иванов, С.В. Электровосстановление ионов никеля на твердом электроде из растворов, содержащих глицин. / С.В. Иванов, П.А. Манорик, Т.И. Глушко // Украинский химический журнал. 1991. Т. 57. № 1. С. 51-56.
29. Иванов, С.В. Механизм влияния глицина на электровосстановление ионов никеля. // Украинский химический журнал. 1992. Т. 58. № 8. С. 665.
30. Ohnaka N., and Matsuda H. // *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1975. V. 62. P. 245.
31. Городыский, А.В Теоретические вопросы электрохимической кинетики. / А.В. Городыский, А.И. Кублановская, Г.Е. Кузьминская // Киев: Наук. думка, 1984. С. 67.
32. Цыбульская, Л.С. Особенности электрохимического осаждения покрытий цинк–никель из щелочных растворов / Л.С. Цыбульская, Т.В. Гаевская, О.Г. Пуровская // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 2. – 2008. – № 1. – С. 13–18.