

Е. В. Наливайко, И. Г. Бобрикова, В. Н. Селиванов

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС НАНЕСЕНИЯ СПЛАВА ЦИНК-НИКЕЛЬ

Ключевые слова: сплав цинк-никель, коллоидные частицы.

Изучены закономерности электроосаждения цинк-никелевого сплава в электролитах, содержащих коллоидные частицы соединений электроосаждаемых металлов. Разработан электролит, который позволяет уменьшить концентрации основных компонентов в 2 раза.

Key words: zinc-nickel alloy, colloidal particles.

Regularities of electrodeposition of zinc-nickel alloy in electrolytes containing colloidal particles electro-besieged metals are studied. Developed by the electrolyte, which allows to reduce concentration of the basic components in 2 times.

### Введение

Наиболее перспективными с точки зрения энерго- и ресурсосбережения являются электролиты-коллоиды, в которых наряду с ионами электроосаждаемых металлов в процессе разряда принимают участие их коллоидные соединения, разряжающиеся до металла в той же области потенциалов, что и ионы. Коллоидные соединения и тонкие взвеси соединений электроосаждаемых металлов могут возникать в электролитах при их приготовлении, при растворении анодов, а чаще всего за счет подщелачивания приэлектродного слоя вследствие протекания на катоде параллельной реакции выделения водорода [1, 2].

Цель работы — установить природу коллоидных соединений цинка и никеля в слабокислом аммонийном электролите и изучить их влияние на процесс электроосаждения сплава цинк-никель.

### Экспериментальная часть

Исследования проводили в электролите состава, г/л: сульфат цинка семиводный 25, хлорид никеля шестиводный 45, хлорид аммония 230, борная кислота 20. Величина рН 5,5–6,0. Концентрации основных компонентов снижены в два раза (в пересчете на металл) по сравнению с электролитом, используемым в промышленности [3].

Подщелачивание прикатодного слоя в процессе электролиза приводит к образованию трудно растворимых гидроксидов и основных солей цинка и никеля, на основе которых могут формироваться высокодисперсные коллоидные частицы. Для предотвращения их коагуляции и обеспечения электрофоретического переноса к катоду в электролит вводили синтезированную катионоактивную добавку «ПК-09» в количестве 0,05 г/л, которая соответствует критериям, приведенным в [2]. Для устранения питтинга покрытия использовали препарат ОС-20 (0,2 г/л), являющийся эффективным смачивающим средством. Введение добавок позволило получить полублестящие цинк-никелевые покрытия в диапазоне плотностей тока 0,5–5 А/дм<sup>2</sup> при температуре 18–25 °С.

Для определения природы участвующих в процессе электроосаждения коллоидных частиц измеряли рН прикатодного слоя (рН<sub>с</sub>) в электролите с добавками. Измерение рН<sub>с</sub> проводили в потенциостатическом режиме с помощью стеклянного электрода с закрепленной на нем никелевой сеткой по методике, описан-

ной в [4]. Зависимость рН<sub>с</sub> от потенциала приведена на рис. 1.

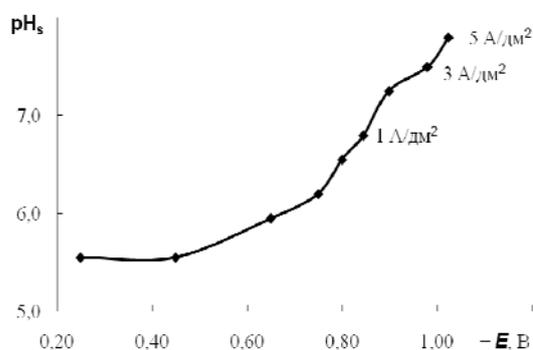


Рис. 1 — Зависимость рН<sub>с</sub> от потенциала

Как видно из рис. 1, с изменением потенциала в более электроотрицательную область рН<sub>с</sub> увеличивается от величины 5,5, равной величине рН в объеме электролита, до 7,8. При потенциалах, соответствующих плотностям тока 1, 3 и 5 А/дм<sup>2</sup>, величины рН<sub>с</sub> равны 6,8; 7,5 и 7,8, соответственно.

Гидроксиды и основные соли электроосаждаемых металлов и коллоидные частицы на их основе могут образовываться при достижении в прикатодном слое рН их гидроксидообразования (рН<sub>г</sub>).

Расчет рН<sub>г</sub> цинка и никеля в исследуемом электролите производили по уравнению [5]:

$$\text{pH}_g = \frac{1}{z} \lg L_{\text{Me}(\text{OH})_z} - \frac{1}{z} \lg a - \lg K_w,$$

где  $L_{\text{Me}(\text{OH})_z}$  — произведение растворимости гидроксида металла зарядности  $z$  ( $L_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$ ;

$L_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 2 \cdot 10^{-15}$ );  $a$  — активность ионов металла в электролите (в объеме электролита  $a^0$  или в прикатодном слое  $a^s$ );  $K_w$  — ионное произведение воды ( $K_w = 1 \times 10^{-14}$  при 25 °С) [6].

Коэффициенты активности ионов металлов оценивали, согласно [7], пренебрегая тройными столкновениями между ионами и вкладом в величину суммарной ионной силы борной кислоты. Для ионов цинка и никеля они равны 0,27 и 0,31 соответственно.

Концентрации ионов цинка и никеля в прикатодном слое  $C^s$  рассчитывали по уравнению [8]:

$$C^s = C^o - \frac{(1-t) \cdot \delta \cdot j_{k,Me}}{z \cdot D \cdot F}$$

где  $C^o$  — концентрация ионов металла зарядности  $z$  в объеме электролита, моль/л;  $t$  — число переноса ионов металла;  $D$  — коэффициент диффузии ионов металла,  $m^2/c$ ;  $F$  — постоянная Фарадея;  $j_{k,Me}$  — парциальная катодная плотность тока, идущая на выделение металла,  $A/m^2$ ;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя, м. Значения коэффициентов диффузии и чисел переноса взяты в [5].

Толщину диффузионного слоя рассчитывали по уравнению [9]:

$$\delta = k \cdot \delta_o \cdot j_{k,H_2}^{-0,5}$$

где  $\delta_o$  — эффективная толщина диффузионного слоя,  $\delta_o = 3 \times 10^{-4}$  м [10];  $k$  — размерная константа,  $k = 1 A^{0,5}/m$ .

Результаты расчета  $pH_r$  цинка и никеля приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Величины  $pH_r$  цинка и никеля в исследуемом электролите**

Ионы	$j_k$ , A/дм <sup>2</sup>	C, моль/л		a, моль/л		$pH_r$	$pH_s$
		$C^o$	$C^s$	$a^o$	$a^s$		
Zn <sup>2+</sup>	1	0,09	0,02	0,024	0,005	6,6	6,8
	3		0,03		0,008	6,5	7,5
	5		0,02		0,005	6,6	7,8
Ni <sup>2+</sup>	1	0,19	0,16	0,059	0,050	7,3	6,8
	3		0,15		0,047	7,3	7,5
	5		0,15		0,047	7,3	7,8

Как видно из таблицы 1, в процессе электролиза во всем диапазоне рабочих плотностей тока образуются коллоидные частицы на основе гидроксидов цинка и никеля. Согласно [11], в прикатодном слое достигаются также  $pH_r$  основной соли цинка  $ZnSO_4 \cdot Zn(OH)_2$  ( $pH_r$  3,8) и основной соли никеля  $3NiSO_4 \cdot 4Ni(OH)_2$  ( $pH_r$  5,2), на основе которых могут формироваться коллоидные частицы.

Область потенциалов восстановления коллоидных частиц определяли с помощью нанесения на катод агар-агаровой пленки, которая не препятствует проникновению простых и комплексных ионов электроосаждаемых металлов, но не пропускает коллоидные частицы [1]. Потенциодинамические зависимости электроосаждения сплава цинк-никель в электролите исследуемого состава с добавками при нанесении на катод агар-агаровой пленки приведены на рис. 2.

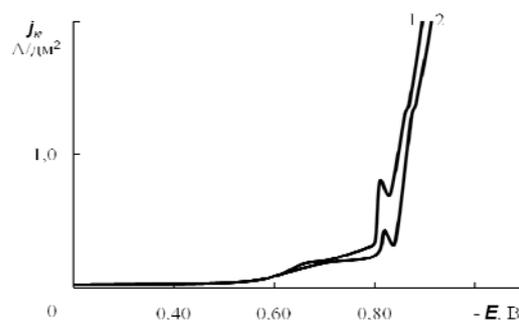
Как видно из рис. 2, в присутствии на катоде агар-агаровой пленки (кривая 2) величина второго предельного тока, который наблюдается в области потенциалов от  $-0,81$  до  $-0,84$  В, снижается почти в 2 раза. Как мы полагаем, именно в этой области потенциалов происходит восстановление коллоидных частиц до металла.

Расчет равновесных потенциалов реакций



при различных величинах  $pH_s$  (таблица 2) показал, что в области второго предельного тока может происходить восстановление до металла коллоидных частиц на основе гидроксида никеля, а потенциал восстановле-

ния коллоидных частиц на основе гидроксида цинка не достигается.



**Рис. 2 – Потенциодинамические зависимости выделения сплава цинк-никель: 1 — без агар-агаровой пленки на катоде; 2 — с агар-агаровой пленкой на катоде**

**Таблица 2 — Равновесные потенциалы реакций (1) и (2) при различных величинах  $pH_s$**

Величина $pH_s$	Потенциал реакции (1), В	Потенциал реакции (2), В
6,8	- 1,151	- 0,626
7,5	- 1,161	- 0,636
7,8	- 1,164	- 0,639

## Выводы

Проведенные исследования и расчеты показали, что в слабокислом аммонийном электролите в процессе электроосаждения сплава цинк-никель принимают участие коллоидные соединения электроосаждаемых металлов. Совместное восстановление на катоде ионов электроосаждаемых металлов и коллоидных соединений на их основе способствует повышению скорости процесса нанесения сплава, снижению концентрации цинка и никеля (в пересчете на металл) в 2 раза и образованию полублестящих покрытий сплавом.

## Литература

- Селиванов В. Н. Электроосаждение металлов из малоцентрированных электролитов-коллоидов / Юж.-Рос. гос. техн. ун-т. Новочеркасск: ЮРГТУ, 2001. 85 с.
- Бобрикова И. Г. Разработка высокопроизводительных электролитов-коллоидов цинкования: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 1988. С. 132 – 133.
- Гальванотехника: Справ. изд. /Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галль и др. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
- Гершов В.М., Пурин Б.А., Озоль-Калнинь Г.А. // Электрохимия. – 1972, Т. 8. С. 1972 – 1974.
- Справочник по электрохимии / Под ред. А.Н. Сухотина Л.: Химия, 1981. 488 с.
- Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.
- Агладзе Т.Р., Джанибахчиева Л.Э., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1988. Т. 24. С. 1443.
- Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1984. 519 с.
- Капитонов А.Г., Образцов В.Б., Данилов Ф.И. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 256.
- Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику // Учеб. пособие для вузов: М., 1975. С. 178.
- Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия / Под ред. А.Л. Ротиняна. Л.: Химия, 1981. 424 с.