

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 слабоокислом 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 pH 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 оС. Для определения природы участвующих в процессе электроосаждения коллоидных частиц измеряли pH прикатодного слоя (pH<sub>s</sub>) в электролите с добавками. Измерение pH<sub>s</sub> проводили в потенциостатическом режиме с помощью стеклянного электрода с закрепленной на нем никелевой сеткой по методике, описанной в [4].

Зависимость pH<sub>s</sub> от потенциала приведена на рис. 1. Рис. 1 – Зависимость pH<sub>s</sub> от потенциала Как видно из рис. 1, с изменением потенциала в более электроотрицательную область pH<sub>s</sub> увеличивается от величины 5,5, равной величине pH в объеме электролита, до 7,8. При потенциалах, соответствующих плотностям тока 1, 3 и 5 А/дм<sup>2</sup>, величины pH<sub>s</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 pH их гидроксидообразования (pH<sub>г</sub>). Расчет pH<sub>г</sub> цинка и никеля в исследуемом электролите производили по уравнению [5]: , где — произведение растворимости гидроксида металла зарядности z ( $= 7,1 \cdot 10^{-18}$ ;  $= 2 \cdot 10^{-15}$ ); а — активность ионов металла в электролите (в объеме электролита

ао или в прикатодном слое аs);  $K_w$  — ионное произведение воды ( $K_w = 1 \times 10^{-14}$  при 25 оС) [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]: , где  $C_o$  — концентрация ионов металла зарядности  $z$  в объеме электролита, моль/л;  $t$  — число переноса ионов металла;  $D$  — коэффициент диффузии ионов металла, м<sup>2</sup>/с;  $F$  — постоянная Фарадея;  $j_k, Me$  — парциальная катодная плотность тока, идущая на выделение металла, А/м<sup>2</sup>;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя, м. Значения коэффициентов диффузии и чисел переноса взяты в [5]. Толщину диффузионного слоя рассчитывали по уравнению [9]: , где  $\delta_o$  — эффективная толщина диффузионного слоя,  $\delta_o = 3 \times 10^{-4}$  м [10];  $k$  — размерная константа,  $k = 1 \text{ A}^{0,5}/\text{м}$ . Результаты расчета рНг цинка и никеля приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Величины рНг цинка и никеля в исследуемом электролите

Ионы	$j_k, \text{ A/дм}^2$	$C, \text{ моль/л}$	$a, \text{ моль/л}$	рНг	рНs	$C_o$	$C_s$	ао	ас								
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 рНг основной соли цинка  $ZnSO_4 \cdot Zn(OH)_2$  (рНг 3,8) и основной соли никеля  $3NiSO_4 \cdot 4Ni(OH)_2$  (рНг 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  $Zn(OH)_2 + 2e = Zn + 2OH^-$ ; (1)  $Ni(OH)_2 + 2e = Ni + 2OH^-$  (2) при различных величинах рНs (таблица 2) показал, что в области второго предельного тока может происходить восстановление до металла коллоидных частиц на основе гидроксида никеля, а потенциал восстановления 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 рНs

Величина рНs	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.