

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ ТРИЭТАНОЛАМИНА

Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, Н.В. Филатова

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: ruslanfelix@yandex.ru

Исследованы процессы электроосаждения сплавов цинк-никель из щелочных электролитов на основе триэтанолamina. Показана возможность получения доброкачественных электролитических покрытий в интервале катодных плотностей тока от 0,5 до 5 А/дм². Введение в электролит полиэпоксиамина и полиэтиленполиамина обеспечивает существенное уменьшение шероховатости осаждаемого покрытия. Электроосаждение протекает с большой катодной поляризацией, способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий цинк-никелевого сплава.

Ключевые слова: электролитические сплавы, поляризационные исследования, электроосаждение, микроструктура покрытий

ELECTRODEPOSITION OF ZINC-NICKEL ALLOYS FROM ALKALINE SOLUTIONS OF TRIETHANOLAMINE

R.F. Shekhanov, S.N. Gridchin, N.V. Filatova

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000
E-mail: ruslanfelix@yandex.ru

The processes of electrodeposition of zinc-nickel alloys from alkaline electrolytes based on triethanolamine have been studied. The possibility of obtaining high-quality electrolytic coatings in the range of cathode current densities from 0.5 to 5 A/dm² is shown. The introduction of polyepoxyamine and polyethylene polyamine into the electrolyte provides a significant reduction in the roughness of the deposited coating. Electrodeposition proceeds with high cathodic polarization, which contributes to the production of high-quality fine-crystalline zinc-nickel alloy coatings.

Key words: electrolytic alloys, polarization experiments, electroplating, microstructure of coatings

Для цитирования:

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Филатова Н.В. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов из щелочных растворов триэтанолamina. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 2. С. 89–92. DOI: 10.6060/rcj.2024682.12.

For citation:

Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Filatova N.V. Electrodeposition of zinc-nickel alloys from alkaline solutions of triethanolamine. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 2. P. 89–92. DOI: 10.6060/RCJ.2024682.12.

ВВЕДЕНИЕ

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические цинковые покрытия [1–3]. При этом введение в антикоррозийные покрытия металлов подгруппы железа

(железо, кобальт, никель) позволяет обеспечить более надежную защиту стальных деталей от коррозии по сравнению с чистым цинком [3–5]. Перспективным направлением при разработке новых составов растворов для электроосаждения сплавов металлов является использование соединений, обра-

зующих растворимые комплексы с ионами осаждаемых металлов [6–14], поскольку электролиты на основе комплексных соединений позволяют получить мелкокристаллические, равномерные по толщине покрытия, обладающие высокой коррозионной стойкостью. В то же время, несмотря на постоянно совершенствующиеся технологии нанесения подобных защитных покрытий, эта проблема остается одной из наиболее сложных и трудоемких в гальванотехнике.

Ранее нами была рассмотрена возможность получения цинк-никелевых покрытий из хлористо-аммонийных [15], сульфатных [16], тауриновых [17], пирофосфатных [18] и оксалатных [18–21] электролитов. В настоящей работе приведены результаты исследования процессов электролитического осаждения сплавов цинк-никель из щелочных комплексных электролитов на основе триэтиламина.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы электролитов готовили из реактивов квалификации "ч.д.а." на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Электроосаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл. Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника питания MPS-3005L-3 Matrix. В качестве катодов использовали образцы из стали 08 кп. Подготовка образцов включала обезжиривание в растворе, содержащем 20 г/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 20 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 3 г/л синтанола ДС-10, при температуре 60–65 °С (15 мин.) и травление в 10% растворе HCl с промежуточными промывками. Процесс осаждения проводили при температуре 25 °С и катодной плотности тока 0,5–5,0 А/дм². Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом соответственно согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88. Толщина покрытий составляла 6–12 мкм. Шероховатость поверхности покрытий определяли с помощью профилометра модели 170622 (ОАО «Калибр», Россия). Структуру и состав сплавов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа. Потенциодинамические катодные поляризационные кривые снимали с использованием потенциостата Р-40Х при температуре 25 °С со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М1,

вспомогательным - платиновый. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно стандартного водородного электрода (СВЭ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты выполненных исследований показывают, что из исследуемых электролитов (табл. 1) возможно получение доброкачественных осадков сплавов цинк-никель в интервале плотностей тока 0,5–5 А/дм². Покрытия, осаждаемые из указанных электролитов, получают равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. Электроосаждение протекает с большой катодной поляризацией (рис. 1), способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий цинк-никелевых сплавов. Кроме того, поляризуемость, характеризуемая наклоном поляризационной кривой к оси потенциалов, существенно выше из электролита №2. При этом наиболее существенные различия можно наблюдать в начальном рабочем диапазоне катодных плотностей тока от 0,1 до 1 А/дм². Более пологий ход кривой, по-видимому, объясняется адсорбцией органических компонентов электролита.

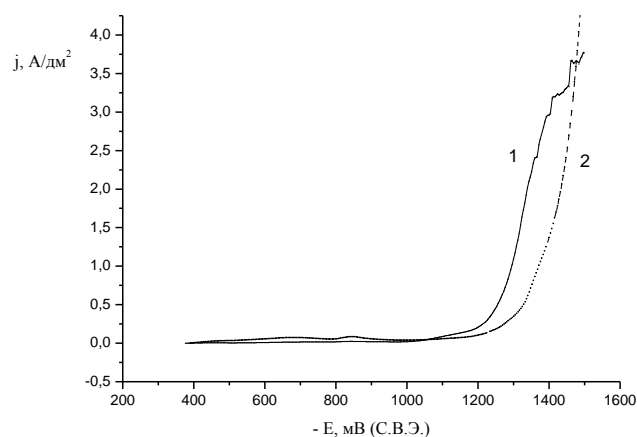


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые, полученные из электролитов №1 и №2

Результаты, полученные методом циклической вольтамперометрии, свидетельствуют о том, что в исследованных электролитах покрытия, осажденные за время катодной поляризации, достаточно легко растворяются во время анодного полуцикла (рис. 2).

На анодной ветви циклической вольтамперной кривой из электролита без органических добавок наблюдалось два предельных максимума

тока: один около минус 1300 мВ, связанный с растворением цинка, другой максимум минус 800 мВ, связанный с растворением сплава цинк-никель. Введение указанных органических добавок в щелочной электролит позволяет получить более сглаженный рельеф поверхности покрытий сплавами цинк-никель (рис. 3). Размер зерен уменьшается до размера менее 1 мкм, в связи с этим, наблюдается существенное уменьшение шероховатости поверхности (таблица).

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004). Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

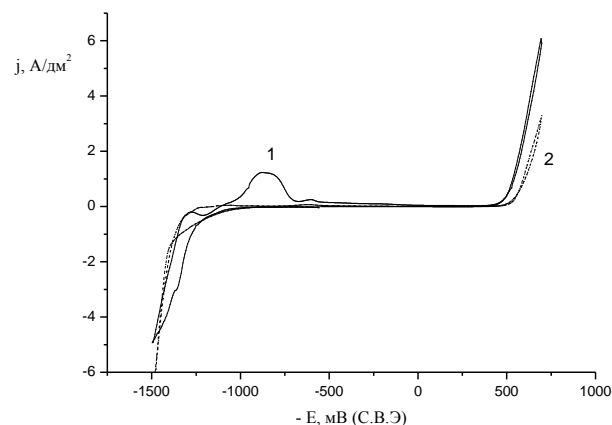
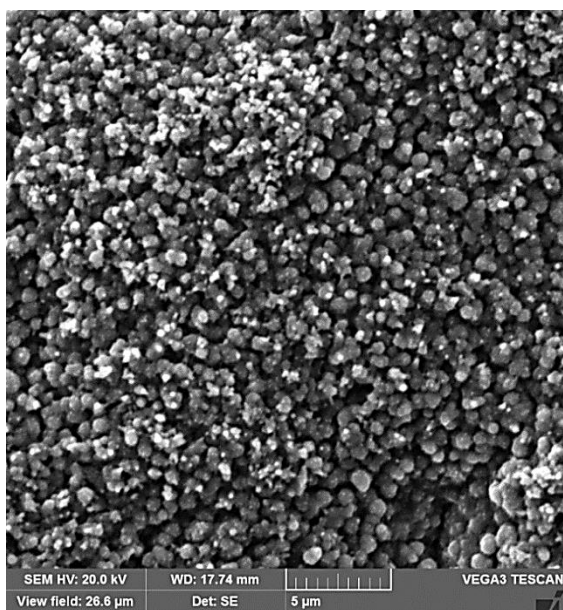
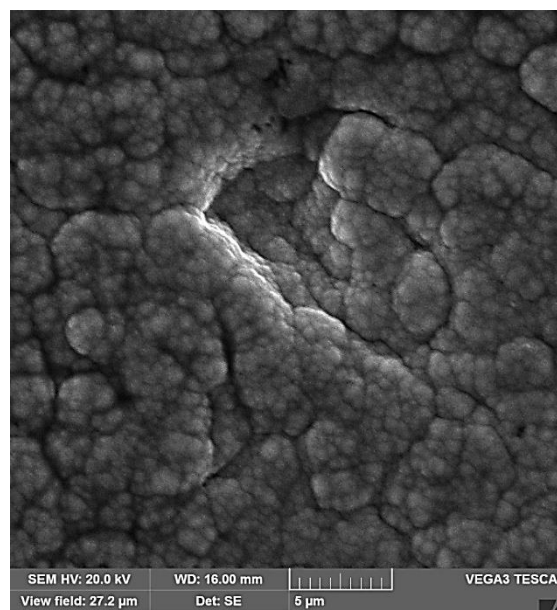


Рис. 2. Циклические вольтамперные кривые, полученные в электролитах №1 и №2



1



2

Рис. 3. Микроструктура цинк-никелевых покрытий, полученных из электролитов №1 и №2

Таблица

Составы электролитов и свойства осаждаемых сплавов цинк-никель

Содержание компонента в электролите	№1	№2
ZnO, г/л	12	12
NiSO ₄ ·7H ₂ O, г/л	7	7
NaOH, г/л	100	100
Триэтаноламин, г/л	100	100
Полиэпксиамин, мл/л	—	4
Полиэтиленполиамин, мл/л	—	15
Содержание никеля в покрытии, % ат.	13,0	13,9
Содержание цинка в покрытии, % ат.	87,0	86,1
Шероховатость, мкм	1,5-2,4	0,2-0,3

ЛИТЕРАТУРА

1. Brassard J.D., Sarkar D.K., Perron J., Audibert-Hayet A., Melot D. J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 447. P. 240–247. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.11.076.
2. Li Q., Lu H., Cui J., An M., Li D. Surf. Coat. Technol. 2016. V. 304. P. 567–573. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.056.
3. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, 2008. 252 с.
4. Pushpavanam M., Natarajan S.R., Balakrishnan K., Sharma L.R. J. Appl. Electrochem. 1991. V. 21. N 7. P. 642–647. DOI: 10.1007/BF01024854.
5. Bajat J. B., Stevanovic S. I., Jokic B. M. J. Serb. Chem. Soc. 2011. V. 76. N 11. P. 1537–1550. DOI: 10.2298/JSC110331137B.
6. Винокуров Е.Г., Бондарь В.В. Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов. М.: ВИНТИ РАН, 2009. 164 с.
7. Hammami O., Dhouibi L., Bercot P., Rezrazi E. A., Triki E. Can. J. Chem. Eng. 2013. V. 91. P. 19–26. DOI: 10.1002/cjce.21627.
8. Kahoul A., Azizi F., Bouaoud M. Trans. IMF. 2017. V. 95. N 2. P. 106–113. DOI: 10.1080/00202967.2017.1265766.
9. Ченцова Е.В., Почкина С.Ю., Соловьева Н.Д., Лопухова М.И. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 4. С. 128–134. DOI: 10.6060/ivkkt.20196204.5833.
10. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф. Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № 9. С. 1162–1169. DOI: 10.1134/S107042721909009X.
11. Мухаметова Г.М., Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Васильев В.В., Скопинцев В.Д. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 5. С. 88–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6359.
12. Винокуров Е.Г., Гридчин С.Н., Мухаметова Г.М., Скопинцев В.Д., Бурухина Т.Ф. Теор. основы хим. технол. 2021. Т. 55. № 5. С. 567–577. DOI: 10.31857/S0040357121040163.
13. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Мокрецов Н.Е. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 72–77. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6449.
14. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 12. С. 111–116. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6965.
15. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 114–115.
16. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Румянцева К.Е. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т.57. Вып.8. С.47–50.
17. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Балмасов А.В. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 2. С. 186–191. DOI: 10.1134/s2070205120020070.
18. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 10. С.95–97.
19. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Электрохимия. 2018. Т. 54. № 4. С. 408–415. DOI: 10.1134/s1023193518040079.
20. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 6. С. 811–815. DOI: 10.31857/S0044453722060255.
21. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Братков И.В., Ершова Т.В., Донцов М.Г. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 151–158. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6841j.

REFERENCES

1. Brassard J.D., Sarkar D.K., Perron J., Audibert-Hayet A., Melot D. J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 447. P. 240–247. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.11.076.
2. Li Q., Lu H., Cui J., An M., Li D. Surf. Coat. Technol. 2016. V. 304. P. 567–573. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.056.
3. Okulov V.V. Zinc plating. Technica and technology. / M.: Globus, 2008. 252 p. (in Russian)
4. Pushpavanam M., Natarajan S.R., Balakrishnan K., Sharma L.R. J. Appl. Electrochem. 1991. V. 21. N 7. P. 642–647. DOI: 10.1007/BF01024854.
5. Bajat J. B., Stevanovic S. I., Jokic B. M. J. Serb. Chem. Soc. 2011. V. 76. N 11. P. 1537–1550. DOI: 10.2298/JSC110331137B.
6. Vinokurov E.G. and Bondar V.V. Model Concepts for Describing and Prognosticating the Electrodeposition of Alloys. Moscow: VINITI Ross. Akad. Nauk, 2009, 164 p. (in Russian).
7. Hammami O., Dhouibi L., Bercot P., Rezrazi E. A., Triki E. Can. J. Chem. Eng. 2013. V. 91. P. 19–26. DOI: 10.1002/cjce.21627.
8. Kahoul A., Azizi F., Bouaoud M. Trans. IMF. 2017. V. 95. N 2. P. 106–113. DOI: 10.1080/00202967.2017.1265766.
9. Chentsova E.V., Pochkina S.Yu., Solovyova N.D., Lopukhova M.I. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2019. V. 62. N 4. P. 128–134. DOI: 10.6060/ivkkt.20196204.5833.
10. Gridchin S.N., Shekhanov R.F. Russ. J. Appl. Chemistry. 2019. V. 92. N 9. P. 1244–1250. DOI: 10.1134/S107042721909009X.
11. Mukhametova G.M., Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Vasil'ev V.V., Skopintsev V.D. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 5. P. 88–97. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6359.
12. Vinokurov E.G., Gridchin S.N., Mukhametova G.M., Skopintsev V.D., Burukhina T.F. Theor. Found. Chem. Eng. 2021. V. 55. N 5. P. 870–879. DOI: 10.1134/S0040579521040345.
13. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V., Mokretsov N.E. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2021. V. 64. N 10. P. 72–77. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6449.
14. Shekhanov R.F., Gridchin S.N. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 12. P. 111–116. DOI: 10.6060/ivkkt.20236612.6965.
15. Shekhanov R.F., Gridchin S.N. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2012. V.55. N 3. P.114–115.
16. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V., Rumyantseva K.E. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2014. V.57. N 8. P.47–50.
17. Gridchin S.N., Shekhanov R.F., Balmasov A.V. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. V. 56. N 2. P. 363–368. DOI: 10.1134/s2070205120020070.
18. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2013. V.56. N 10. P. 95–97.
19. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. N 4. P. 355–362. DOI: 10.1134/s1023193518040079.
20. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. N 6. P. 1174–1179. DOI: 10.1134/S0036024422060243.
21. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Bratkov I.V., Ershova T.V., Dontsov M.G. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 7. P. 151–158. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6841j.

Поступила в редакцию (Received) 08.04.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 09.06.2024