

VCH. 1999. – 256 p. 3. *Amirov R., McMillan Z., Mustafina A. et al.* Inorganic Chem. Commun. 2005, – N 8. – P. 821. 4. *Mustafina A.R., Skripacheva V.V., Gubaidullin A.T. et al.* Inorg. Chem. 2005, – V. 44. – P. 4017. 5. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. – 552 с.

*Поступила в редколлегию 07.04.08.*

УДК 621.357.7

**Л.В. ТРУБНИКОВА**, канд. техн. наук,  
**В.М. АРТЕМЕНКО**, канд. техн. наук, **А.А. МАЙЗЕЛИС**,  
**Ю.В. ИЛЬЯШЕНКО**, НТУ «ХПИ», г. Харьков

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЛОИСТЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ИЗ МОНО-ВАНН

Наведено закономірності формування й розчинення шарів покриттів з міді, нікелю, цинку й сплавів нікелю з міддю й цинком. Підібрані ліганди, які забезпечують зв'язування іонів електропозитивних металів у більш міцні комплекси, завдяки чому збільшується утруднення розчинення електроногативних шарів в області потенціалів осадження більш електропозитивних шарів.

The mechanisms of formation and dissolution of coating layers of copper, nickel, zinc and alloys of nickel with copper and zinc are presented. The ligands providing linkage of electropositive metals ions in stronger complexes are offered. They increase dissolution difficulties of electronegative layers in the region of electrodeposition potentials of more electropositive layers.

**Вступление.** В последние годы возрос интерес к гальваническим покрытиям, состоящим из чередующихся тонких металлических слоев. Такие покрытия в ряде случаев превосходят традиционные гальванические покрытия по прочности, твердости, электропроводности и износостойкости, обладают более высокими защитными свойствами [1]. Получение кристаллографически сцепленных слоистых структур привело к разработке нового класса материалов, названных «мультислойная суперрешетка» [2]. Как правило, макрослойные покрытия осаждают на постоянном токе из нескольких электролитов, а микрослоистые наноструктуры, состоящие из металлов и их сплавов – из одного электролита с использованием программного режима импульсного тока [3, 4].

Одним из перспективных направлений увеличения коррозионной стойкости цинковых покрытий, их адгезии к подложке, способности к сварке, со-

противляемости водородному охрупчиванию, термостойкости, является легирование никелем, что позволяет уменьшить толщину покрытия, а в некоторых случаях – заменить токсичный кадмий [5 – 8].

Металлы системы медь–никель используются в гальваническом производстве и как составляющие сплавов, и в виде отдельных макро– и микро-слоев в покрытии. Функциональные покрытия сплавами медь–никель осаждают, как правило, из комплексных электролитов [9, 10]. При использовании импульсного тока возможно осаждение слоистого медно-никелевого покрытия из простых электролитов [3, 4, 11].

**Методика исследований.** Поляризационные зависимости с разверткой потенциала 10 мВ/с и хронопотенциограммы получали с использованием потенциостата ПИ-50.1. Содержание ионов металлов в растворах системы цинк-никель составляло 0,25 М, системы медь – никель – 0,65 М.

**Результаты исследований.** В данной работе рассмотрены условия осаждения покрытий цинк–никель и медь–никель из аммиачных моно–ванн, имеющих рН 9 и содержащих аммиакаты никеля, цинка и меди без традиционного избытка лиганда, что способствует созданию условий, при которых отсутствует подрастворение слоя более электроотрицательного металла в процессе осаждения слоя более электроположительного металла при формировании мультислойного покрытия.

С целью повышения химической стабильности раствора, содержащего аммиакаты цинка и никеля, в его состав ввели дополнительный компонент–аминокислоту. Несмотря на то, что в растворе аминокислоты потенциалы выделения металлов сближены в большей степени (рис. 1, кр. 3 и 6), скорость осаждения цинка и никеля в аммиачном электролите существенно выше (рис. 1, кр. 1 и 4), поэтому использовали смешанный состав (рис. 1, кр. 2 и 5).

Исследование анодного поведения цинка показало, что введение аминокислоты в аммиачный раствор снимает пассивирующее действие образующихся на аноде малорастворимых соединений цинка (рис. 2, кр. 2 и 3), а в растворе аминокислоты цинк начинает растворяться без затруднений уже при небольшом отклонении от стационарного потенциала (рис. 2, кр. 1). Аналогичные анодные зависимости в электролитах для осаждения сплава (рис. 2, кр. 4 – 6), свидетельствуют о повышении затруднений ионизации цинка в присутствии ионов металлов.

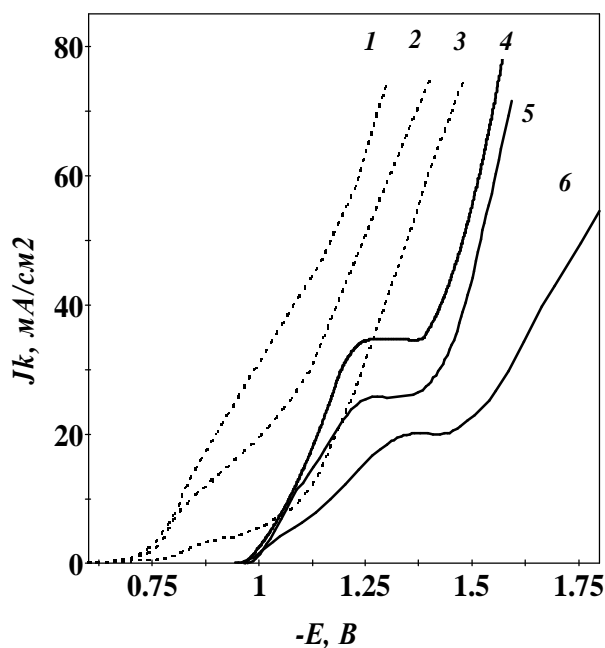


Рис. 1. Катодные поляризационные зависимости выделения никеля (1 – 3) и цинка (4 – 6) из аммиакатных (1, 4), аминокислотных (3, 6) и смешанных (2, 4) электролитов

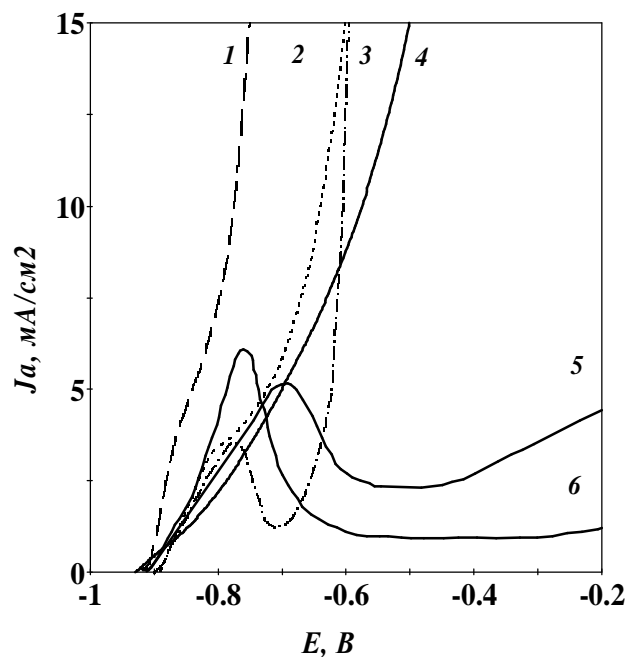


Рис. 2. Анодные поляризационные зависимости на цинке в аммиакатном (6), аминокислотном (4) и смешанном (5) электролитах для осаждения сплава Zn – Ni и в соответствующих им (3, 2, 1) фоновых растворах

Из смешанного электролита более электроположительный металл – никель выделяется в диапазоне потенциалов, в котором отсутствует растворение цинка, а катодная поляризационная зависимость имеет одну волну, соответствующую выделению сплава.

Более сложный характер имеют катодные поляризационные зависимости при соосаждении никеля с медью (рис. 3, кр. 3). Наличие предельного диффузионного тока выделения меди в аммиакатном растворе не позволяет осаждать на постоянном токе качественный толстый слой обогащенного никелем сплава.

Первичной реакцией при анодной поляризации медного электрода является появление в растворе соединений Cu(I). Видимо поэтому в условиях работы с медными анодами (рис. 3, кр. 1) качество покрытий ухудшалось, снижался выход по току, что не наблюдалось после работы с никелевыми анодами (рис. 3, кр. 1 и 2 – после пропускания через электролиты  $20 \text{ A} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$  количества электричества).

Качественные мультислойные покрытия, содержащие слои сплавов типа твердых растворов никеля в меди и меди в никеле, получены программным

импульсным электролизом. На хронопотенциограмме анодного растворения такого покрытия в 1 М тетрафторборатной кислоте наблюдаются участки, соответствующие последовательному растворению слоев (рис. 4). Затухание колебаний потенциала, по-видимому, связано с частичным пассивированием поверхности не полностью растворившегося слоя в условиях растворения следующего.

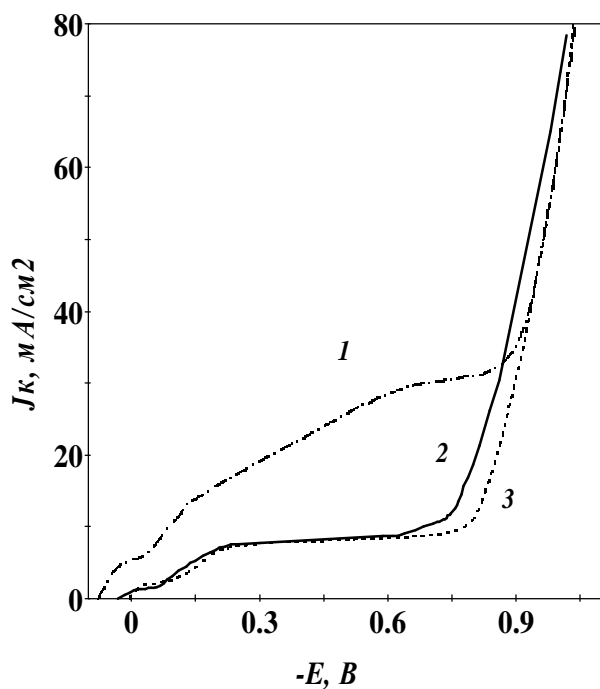


Рис. 3. Катодные поляризационные зависимости выделения медно – никелевого сплава:

2 – исходная, 1, 2 – в условиях работы с медными (1) и никелевыми (2) анодами

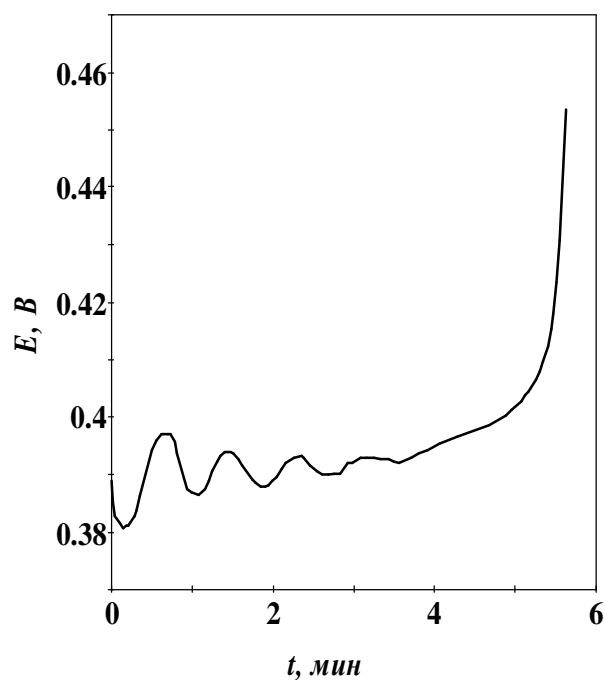


Рис. 4. Хронопотенциограмма растворения мультислойного медно-никелевого покрытия.

$J_a = 100 \text{ A/m}^2$ .

**Выводы.** На основании исследования кинетических закономерностей катодных и анодных реакций при электроосаждении цинк–никелевых и никель–медных сплавов разработаны составы электролитов и предложен новый способ электролитического формирования мультислойных функциональных покрытий.

*Работа выполнена при поддержке МОН Украины.*

**Список литературы:** 1. Кошкин Б.В., Дрибинский А.В., Луковцев В.П. и др. Защитные свойства гальванических покрытий с чередующимися слоями // Защита металлов. – М.: МАИК «Наука», 1996. – Т. 32, № 5. – С. 465 – 467. 2. Harish C. Barshilia, Rajam K.S. Characterization of Cu-Ni multilayer coatings by nanoindentation and atomic force microscopy // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V. 155. – P. 195 – 202. 3. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз спла-

вов. – Киев: Наукова думка, 1996 – 236 с. **4.** *Заблудовский В.А., Грибок В.С., Штапенк Э.Ф. и др.* Электроосаждение металлических многослойников программным импульсным током // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ, 1999. – № 1. – С. 121 – 123. **5.** *Ван Ж.–Л., Ян Ю.–К., Жан Й.–Б. и др.* Исследование электроосаждения сплава цинк-никель из ванны с 1-гидроксиэтилен дифосфатом // Электрохимия. – М.: МАИК «Наука», 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 25 – 30. **6.** *Роев В.Г., Кайдриков Р.А., Хакимуллин А.Б.* Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из щелочных электролитов // Электрохимия. – М.: МАИК «Наука», 2001. – Т. 37. – С. 882 – 885. **7.** *Петраускас А.В., Гринцявичене Л. С.* Потенциодинамические исследования электроосаждения Ni–Zn сплава // Защита металлов. – М.: МАИК «Наука», 2001. – Т. 37, № 6. – С. 641 – 646. **8.** *Шевляков И.А., Мандрыка М.М., Данилов Ф.И.* Осаждение цинк-никелевых покрытий из щелочных электролитов. Выбор условий и режима электролиза // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УДХТУ, 1998. – № 2. – С. 14 – 15. **9.** Гальванотехника: Справ. Изд. / *Ажогин Ф.Ф., Бельский М.А., Галь И.Е. и др.* – М.: Металлургия, 1987. – 736 с. **10.** *Захаров М.С., Девяткова О.В., Поветкин В.В. и др.* Структура электролитических сплавов Cu–Ni, полученных из трилонатных растворов // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – Иваново: ГОУВПО «ИГХТУ», 2002. – Т. 45, № 6. – С. 82 – 86. **11.** *Эль–Шейх Ф.М., Эл–Хем М.Т., Минура Х. и др.* Электроосаждение и особенности морфологии сплавов на основе меди // Гальванотехника и обработка поверхности. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. – Т. 12, № 4. – С. 14 – 23.

*Поступила редколлегию 28.02.08*

УДК 621.357.12

**Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ**, докт. техн. наук,  
**И.И. СТЕПАНОВА**, канд. техн. наук,  
**А.В. НАЗАРОВ**, НТУ “ХПИ”, г. Харьков

## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОГО ОКСИДНОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО СВОЙСТВА**

Розроблено композиційні оксидні покриття мало зношуваних анодів для електрохімічного синтезу неорганічних речовин. Встановлено вплив співвідношення складових ОСТП й ОКТП на структуру композиційних покриттів, фізико-хімічні властивості й можливість керування ходом сполучених анодних процесів при електрохімічному синтезі неорганічних речовин.

Are developed composition oxides coverings DSA for an electrochemical synthesis of inorganic substances. Agency of proportions of ingredients OСТП and ОКТП on structure of composition coverings, physical and chemical properties and an opportunity of management is established by a course of the combined anodic processes at an electrochemical synthesis of inorganic substances.