УДК 621.357.7

Ю.В. ІЛЛЯШЕНКО, ***Л.В. ТРУБНІКОВА***, канд. техн. наук,
В.М. АРТЕМЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»

КІНЕТИКА СУМІСНОГО ВИДІЛЕННЯ ЦИНКУ І НІКЕЛЮ З РОЗБАВЛЕНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Досліджені закономірності виділення цінку, нікелю і цинк-нікелевого сплаву з розведених електролітів, що містять в якості лігандів амінокислоту та аміак. Найкращі технологічні параметри та якість покрить отримані при спільному вмісті у розчині обох лігандів. Запропонований електроліт характеризується високою стабільністю, є технологічним та екологічно безпечним.

The mechanisms of zinc, nickel and zinc-nickel alloy deposition from diluted electrolytes, containing amino acid or ammonia as a ligand, were investigated. The very technological characteristics and coatings quality were obtained if the electrolyte contained both of the ligands. The suggested electrolyte is characterized by high stability, processibility and it is ecologically safe.

Вступ. Одним з основних шляхів покращення експлуатаційних характеристик, зокрема підвищення корозійної стійкості цинкових покрить, є введення в осад цинку невеликих кількостей інших металів. Найбільш поширеними є сплави цинку з металами групи заліза, наприклад, з нікелем, який істотно впливає на корозійну стійкість покрить. Помітне зростання захисних властивостей досягається при вмісті нікелю в сплаві не нижче 5 – 8 %, а при вмісті нікелю 12 – 16 % корозійна стійкість збільшується майже у 6 разів [1].

Нами запропоновано отримання цинк-нікелевого сплаву з розбавлених розчинів, перевагою яких у порівнянні з концентрованими електролітами є значно менші втрати іонів кольорових металів зі стічною водою.

Методика досліджень. В роботі досліджували катодне відновлення комплексних іонів цинку і нікеля при їх роздільній та сумісній присутності в розчинах та визначали умови осадження якісних покрить цинк-нікелевими сплавами.

Потенціодинамічні залежності отримували за допомогою потенціостату ПІ-50.1 з розгорткою потенціалу 10 мВ/с.

Результати досліджень. При розробці розбавленого електроліту для осадження цинк-нікелевого сплаву за основу було взято лужний розчин цинкування. Такий вибір пояснюється тим, що даний електроліт в повній мірі відповідає сучасним вимогам щодо якості покрить, є технологічним і екологічно безпечним.

Попередні дослідження проводилися в розбавленому в 10 разів розчині, який містив 2 г/дм^3 Zn (у перерахуванні на метал) і 20 г/дм^3 NaOH. Концентрація поверхнево-активних речовин також була зменшена у відповідну кількість разів. З отриманого розведеного електроліту в області густин струму 0,5 – 0,6 А/дм^2 осаджувалися темні, бархатисті покриття. Максимальні значення виходів за струмом у свіжоприготовленому розведеному електроліті становили 40 %. Але через 12 годин після приготування розчин помутнішав, в ньому утворився білий осад гідролизованих сполук цинку. Внаслідок цього концентрація іонів цинку в розчині стала меншою. У збідненому по іонах цинку розчині область максимальних значень виходів за струмом зсунулася у бік більш низьких густин струму. Отже виникла необхідність забезпечення стабільності розчину, але в присутності тільки одного ліганду – їдкого натру – це зробити не вдалося.

Введення у розбавлений електроліт додаткового ліганду – іонів амонію стабілізує розчин та сприяє істотному (майже в 2 рази) підвищенню виходів за струмом. Разом з тим експлуатація аміачних розчинів пов'язана з виділенням у робочий простір газоподібного аміаку [2]. Враховуючи це, нами досліджувалася можливість використання в якості ліганда амінокислоти.

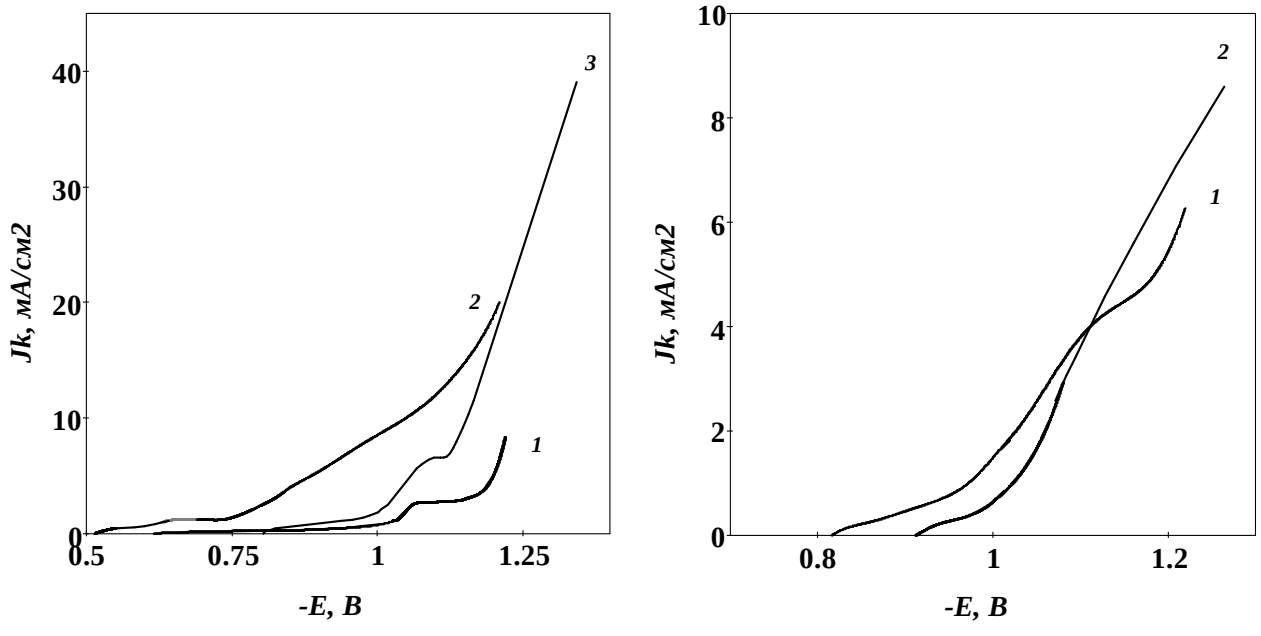
Було відзначено, що присутність у розчині гліцину забезпечує осадження на катоді якісних покриттів як з розведеного електроліту цинкування, так і з розведеного електроліту нікелювання. Введення амінокислоти в розведений лужний розчин, що містить іони цинку й нікелю одночасно, також сприяє поліпшенню зовнішнього вигляду катодних осадів.

Кінетичні особливості роздільного та сумісного виділення цинку і нікелю визначалися аналізом потенціодинамічних кривих, представлених на рис. 1 та рис. 2. Вольтамперограмма виділення цинк-нікелевого сплаву розташовується поміж вольтамперограмами окремого виділення нікелю і цинку, що дозволяє припустити, що утворення сплаву відбувається з надполяризацією для нікелю і з деполяризацією для цинку (рис. 1*а*).

Швидкість катодного процесу залежить від співвідношення іонів металів в електроліті. При співвідношенні Ni/Zn = 2 швидкість катодної реакції в області потенціалів – (0,95 – 1,05) В вища (рис. 1б, крива 1), але інтервал робочих густини струму обмежується досить низьким граничним струмом – 0,4 А/дм^2. При співвідношення іонів металів (Zn/Ni = 2) виділення сплаву супроводжується більшою перенапругою (рис. 1б, крива 2).

З метою виявлення можливості підвищення катодної густини струму

досліджували вплив на катодний процес перемішування.

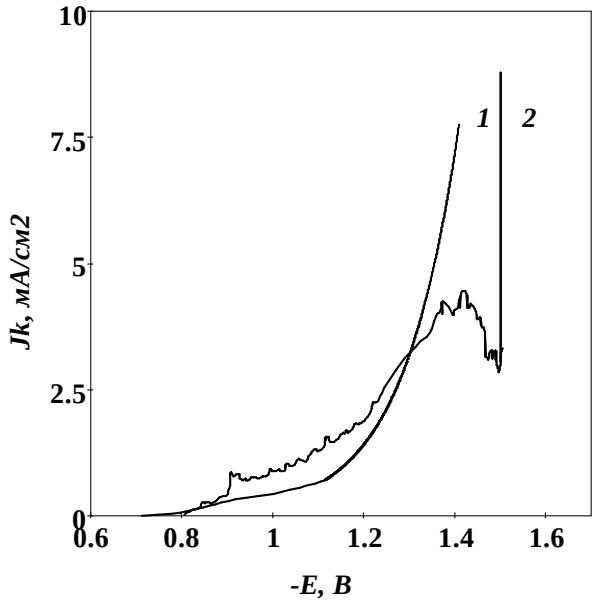


Склад розчинів (моль/дм^3)**:**
1*а*: – 0,01 ZnO; 0,075 амінокислоти ;
2*а* – 0,01 $NiSO_4$; 0,01 ZnO; 0,075 амінокислоти; 3*а* – 0,01 $NiSO_4$; 0,075 амінокислоти;
1*б* – 0,02 $NiSO_4$, 0,01-ZnO, 0,09 амінокислоти; 2*б* – 0,01 $NiSO_4$, 0,02-ZnO,
0,09 амінокислоти.

Рис. 1. Катодні поляризаційні залежності осадження Ni, Zn, Zn – Ni

Виявилося, що перемішування сприяє деякому полегшенню перебігу катодної реакції в тому ж діапазоні потенціалів, що й підвищення концентрації іонів нікелю (рис. 2, криві 1, 2).

Встановлена залежність виходів за струмом від густини струму, яка має два екстремуми, що відповідають двом ділянкам граничних струмів на поляризаційних кривих. В області першого максимуму виділяється нікель або сплав, збагачений нікелем, в області другого - сплав, збагачений цинком. Максимальні значення виходів за струмом сплаву, збагаченого нікелем, відповідають діапазону густин струму 0,1 – 0,2 А/дм^2. Таким чином, в електроліті, що містить амінокислоту достатньо високий вихід за струмом цинк-нікелевого сплаву спостерігається при дуже низьких густинах струму. До того ж, в процесі експлуатації спостерігається утворення у розчині колоїдних сполук. Враховуючи це, досліджувалася можливість виділення сплаву цинк-нікель з розчину, що містить два додаткових ліганди: амінокислоту і аміак.



1 – без перемішування,

2 – з перемішуванням

Рис. 2. Вплив перемішування на катодні поляризаційні залежності в розчині (моль/дм^3): 0,005 ZnO; 0,01$NiSO_4$; 0,045 амінокислоти

Введення аміаку у невеликій кількості у розчин амінокислоти викликає зсув поляризаційної кривої виділення сплаву в позитивний бік, тобто зменшує утруднення катодної реакції. Це сприяє суттєвому зростанню (до 50 – 60 %) катодного виходу за струмом у діапазоні густин струму 0,3 – 0,8 А/дм^2. Такі технологічні параметри є прийнятними для осадження цинк-нікелевого сплаву.

Запропонований електроліт, що містить амінокислоту і іони амонію, виявився хімічно стійким: в процесі експлуатації розчин залишається прозорим, виділення з нього у повітря аміаку відсутнє, а осаджуємі цинк-нікелеві покриття мають дрібнокристалеву структуру, гарний зовнішній вигляд та підвищену корозійну стійкість. Результати дослідження корозійної стійкості цинк-нікелевих покрить, осаджених з запропонованого електроліту є матеріалом наступного повідомлення.

Робота виконувалась при підтримці МОН України.

Список літератури: 1. *Коробов В. И., Трофименко В.В., Лошкарев Ю.М., Батурин А.М.,Чмиленко Ф.А.* Электроосаждение легированных молибденом цинковых покрытий. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. – Т. 1, № 3 – 4. – С. 32 – 35. .**2.** *Лошкарев Ю.М., Коваленко В.С.* Электролитическое цинкование. / ДДУ. – Днепропетровск: ДДУ, 1994. – 224 с.

Надійшла до редколегії 26.05.08.