

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.2.2/05>**Майзеліс А.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Славова А.А.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СПІВОСАДЖЕННЯ ЦИНКУ З НІКЕЛЕМ В ПІРОФОСФАТНО-ЦИТРАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Для захисту сталевих виробів від корозії часто використовують цинкове покриття. Однак у суворих умовах експлуатації та при високій температурі його стійкість до корозії недостатня. Тому, для забезпечення більш тривалого терміну захисту сталевих виробів, а також на заміну токсичним кадмієвим покриттям у різних галузях промисловості використовують покриття сплавом цинк-нікель завдяки їх підвищеній корозійній стійкості та механічним характеристикам, які в значному ступеню залежать від умов електроосадження. Стаття присвячена дослідженню електрохімічних закономірностей роздільного і сумісного виділення цинку і нікелю з пірофосфатно-цитратного електроліту з визначенням ефективності цих процесів для оптимізації режиму електроосадження покриттів сплавом цинк-нікель. Об'єкт досліджень – електродні процеси в пірофосфатно-цитратному електроліті для осадження покриттів сплавом цинк-нікель. Використані методи циклічної вольтамперометрії (ЦВА) та анодної стріпінг-вольтамперометрії за допомогою потенціостату MTech SPG-500L. Виявлено, що нікель виділяється в сплав з надполяризацією, а цинк – з деполаризацією. Розряд цинку в сплав полегшується також на нікелевому електроді, на відміну від осадження на чужорідній основі, електроду з платини. Водень виділяється на сплаві з перенапругою, що має проміжне значення між перенапругою виділення на нікелі, і перенапругою виділення на цинку. Порівняння ЦВА, отриманих на інертному електроді з платини, з ЦВА, отриманими на металах сплаву, показало, що свіжоосаджений цинк і нікель розчиняються в окремих анодних піках, що розташовуються при більш негативних потенціалах, ніж підйоми струмів на анодних гілках ЦВА, що відповідають процесам розчинення робочих електродів з цинку і нікелю відповідно. Визначено, що значення виходів сплаву за струмом зменшуються при осажденні на чужорідну основу, платину та є проміжними щодо виходів за струмом при окремому виділенні цинку і нікелю.

Ключові слова: нікель, цинк, пірофосфат, цитрат, вихід за струмом.

Постановка проблеми. Захист від корозії металевих конструкцій та деталей обладнання є важливим завданням, оскільки крім значних прямих втрат від корозії, непрямі втрати набагато їх перевищують.

Цинкове покриття часто використовується для захисту сталевих виробів від корозії [1]. Однак його стійкість до корозії недостатня при високій температурі та у суворих умовах експлуатації. Тож осадження сплавів Zn, зокрема сплавів Zn-Ni, забезпечує альтернативу покриттям чистим Zn завдяки їх підвищеній корозійній стійкості та механічним характеристикам.

Встановлено, що додавання Ni дозволяє знизити рушійну силу між осадам і покриттям, тим самим покращуючи корозійну стійкість на більш тривалий період часу: зразки сплаву Zn-Ni з вмістом Ni в межах від 10 мас. % до 14 мас. % мають в п'ять разів кращу корозійну стійкість в порівнянні з чистим цинком [2]. Крім того, через ток-

сичну природу Cd покриття Zn-Ni використовуються на його заміну у газовій, нафтовій та автомобільній промисловості.

Процес електроосадження сплаву та, відповідно, властивості покриттів, є дуже чутливим до складу електроліту та режиму електролізу, оскільки ці параметри визначають елементний та фазовий склад покриття, а також, його структуру.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для електроосадження Zn-Ni сплавів можуть використовуватися значна кількість кислих та лужних електролітів [2-10], які забезпечують формування покриттів з різним фазовим складом та структурою. Електроосадження цинк-нікелевого сплаву в лужних електролітах зазвичай є нормальним, оскільки нікель, що має стандартний електродний потенціал $-0,25$ В, виділяється легше і швидше, ніж цинк, стандартний потенціал якого $-0,76$ В. Але, наприклад, визначено, що в пірофосфатному електроліті співосадження цинку та нікелю при мен-

шій густині струму є нормальним, при більш високій – аномальним, при якому переважно осаджується цинк [11]. Значний інтерес викликає дослідження умов співосадження цинку і нікелю в комплексних цитратних [12] і пірофосфатних електролітах [11], у тому числі, полілігандних [10, 13].

Полілігандний пірофосфатно-цитратний електроліт [14, 15] дозволяє у широкому діапазоні варіювати хімічний та фазовий склад покриття. Тому аналіз ЦВА в цьому електроліті дозволить обрати умови електролізу для одержання покриттів з заданими властивостями, наприклад, з підвищеною корозійною стійкістю.

Постановка завдання. Метою досліджень було порівняння умов роздільного і сумісного осадження цинку і нікелю з пірофосфатно-цитратного електроліту в широкому діапазоні потенціалів ЦВА з визначенням ефективності цих процесів для оптимізації режиму електроосадження покриттів сплавом цинк-нікель.

Виклад основного матеріалу дослідження.
Методика. Циклічні поляризаційні залежності (ЦВА) та анодні поляризаційні залежності одержані з використанням потенціостату MTech SPG-500L у триелектродній комірці на електродах з платини, цинку і нікелю площею 1 см². Використано насичений хлорид-срібний електрод порівняння, відносно якого наведені потенціали. Значення рН електролітів контролювали рН-метром СТ-6020А.

Склади електролітів, в яких проводили дослідження, наведені в табл. 1. Електроліт для осадження цинку позначено як «Zn», електроліт для осадження нікелю – як «Ni» та електроліт для осадження сплаву цинк-нікель – як «ZnNi».

Таблиця 1

Склади досліджуваних електролітів

Компонент	Концентрація компонента, моль/дм ³		
	«Zn»	«Ni»	«ZnNi»
Нікелю сульфат NiSO ₄ ·5H ₂ O	–	0,5	0,25
Цинку сульфат ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,5	–	0,25
Калію пірофосфат K ₄ P ₂ O ₇	1,0		
Калію цитрат K ₃ Cit	0,25		
Калію хлорид KCl	0,2		
pH	8,5		

Вихід за струмом катодного осаду (BC, %) визначали за формулою:

$$BC = Q_{ан} \cdot 100 / Q_{кат}$$

де Q_{ан} і Q_{кат} – кількість електрики під анодною і катодною гілками ЦВА.

Результати досліджень. Для розуміння кінетичних закономірностей і катодних, й анодних процесів при роботі електроліту найбільш інформативним є розгляд циклічних поляризаційних залежностей (ЦВА). При чому для розгляду катодних процесів бажано використовувати електроди з металів, що осаджуються, або з матеріалів, на які планується осаджувати покриття. Анодні залежності необхідні як для оцінки умов розчинення відповідних анодів в електроліті, так й з точки зору розчинення отриманих в попередній катодний період осадів. Тому циклічні вольтамперограми отримали як на рідних підкладках (нікелі і цинку, рис. 1), так й на чужорідній підкладці – платині (рис. 2), яка є нерозчинним анодом у пірофосфатно-цитратному середовищі.

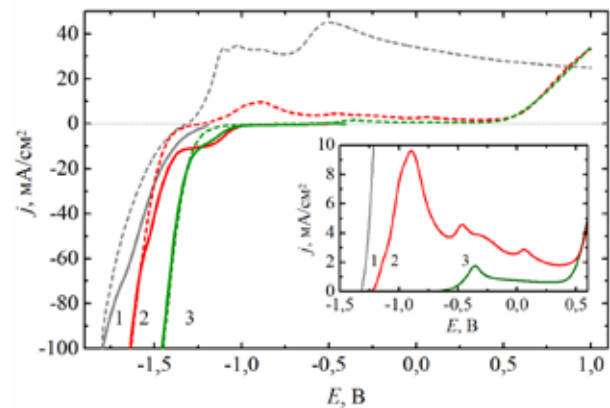


Рис. 1. ЦВА на Zn (1) і Ni (2, 3) в електролітах для електроосадження цинку (1), сплаву Zn-Ni (2) і нікелю (3). Вставка – фрагменти анодних гілок ЦВА

Як свідчать катодні гілки ЦВА прямого ходу, цинк (кр. 1, рис. 1) й нікель (кр. 3) роздільно і сумісно (кр. 2) виділяються з наявністю катодних граничних струмів. Перший граничний струм на ЦВА виділення сплаву Zn-Ni (кр. 2) з'являється в області потенціалів виділення нікелю (кр. 3), другий граничний струм – в області потенціалів виділення цинку (кр. 1). Після області потенціалів граничних струмів осаження протікає сумісно з інтенсивним виділенням водню. Перенапруга виділення водню на сплаві є проміжною між величинами перенапруги виділення водню на нікелі і цинку.

Зворотний хід катодних залежностей, в умовах обмеженої доставки іонів, що розряджаються на катоді, протікає при більш від'ємних значеннях потенціалів. Відсутність гістерезису при зворотному ході ЦВА у надграничній області потенціалів свідчить про компакту структуру осадів.

ЦВА, що отримані на інертному електроді – платині (рис. 2), суттєво відрізняються від тих, що отримані на відповідних металах (рис. 1).

Виділення цинку (кр. 1, рис. 2) і нікелю (кр. 3) супроводжується появою двох хвиль, змінюється співвідношення висот граничних катодних струмів, що свідчить про участь у катодному процесі додаткових реакцій, пов'язаних з розрядом води і розчиненого кисню на платині.

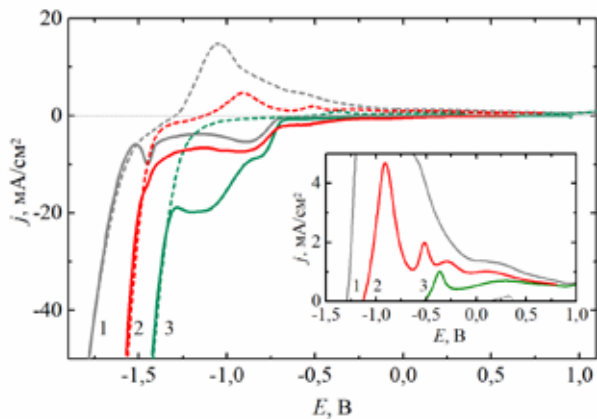


Рис. 2. ЦВА на Pt в електролітах для електроосадження цинку (1), сплаву Zn-Ni (2) і нікелю (3). Вставка – фрагменти анодних гілок ЦВА

Порівняння ЦВА, отриманих в електроліті для осадження цинку, на цинку (кр. 1, рис. 1), з ЦВА на Pt (кр. 1, рис. 2) дозволяє зробити висновок, що перший анодний пік розчинення цинку, при потенціалі $-1,1$ В, належить розчиненню свіжоосадженого в катодний період цинку, а другий, при потенціалі $-0,5$ В – розчиненню цинку електрода (кр. 1, рис. 1). Свіжоосаджений шар цинку встигає розчинитися у першому анодному піку (кр. 1, рис. 2). Розчинення цинку основи вже гальмується продуктами розчинення: пік розчинення цинкової основи розташовується при більш позитивних значеннях потенціалу, він пасивується зі струмом пасивації приблизно 20 mA/cm^2 .

Близько до потенціалу $-0,35$ В розташовується пік розчинення осадженого нікелю, що осаджений при потенціалах катодної гілки як на нікелевому електроді (кр. 3, рис. 1), так й на платині (кр. 3, рис. 2). Приблизно з потенціалу $+0,5$ В з високою швидкістю починається розчинення підкладки з нікелю, на який були осаджені сплав та нікель (кр. 2 і 3, рис. 1), цього підйому не спостерігається на відповідних залежностях на Pt (кр. 2 і 3, рис. 2).

Пік розчинення цинку з осаду сплаву (кр. 2) розташовується між піками розчинення цинку (кр. 1) і свіжо осадженого нікелю (к. 3). В діапазоні потенціалів останніх піків (кр. 2), який співпадає з діапазоном розчинення свіжо осадженого нікелю (кр. 3), розчиняються залишки катодного осаду у вигляді фаз, збагачених нікелем.

Перший пік розчинення сплаву (кр. 2, вставка рис. 1) починається при більш позитивному потенціалі, ніж потенціал початку розчинення цинку (кр. 1), і відповідає розчиненню основної фази сплаву. Однак пік має ліве плече, яке свідчить про розчинення більш негативної фази – вільної фази цинку, або твердого розчину нікелю в цинку. Цей пік на ЦВА, отриманої на Pt (кр. 2, вставка рис. 2), не має ознак розчинення фази цинку. Піки 2–4 на анодній гілці ЦВА розчинення збагачених нікелем фаз сплаву (кр. 2) знаходяться в області потенціалів розчинення і пасивації нікелю, який є свіжоосадженим (кр. 3).

Анодні гілки ЦВА на Ni (кр. 1, рис. 3) і Pt (кр. 2) в електроліті для осадження сплаву практично співпадають, що свідчить про приблизно рівну кількість і склад катодного осаду, що розчиняється. Однак, видно, що катодні гілки на цих двох електродах значно відрізняються не тільки за формою за рахунок значного вкладу нецільових реакцій на платині, а й за катодною кількістю електрики. Тому, якщо вирівняти [16] кількість електрики під катодними гілками цих залежностей і побудувати нормовані анодні гілки (вставка до рис. 3) шляхом збільшення значень анодної густини струму кр. 1 в k разів, де $k = Q_{\text{Pt}}/Q_{\text{Ni}} = 2,13$, видно, що при осадженні на нікелеву основу у першому піку є плече розчинення цинку, а співвідношення висот піків розчинення збагачених нікелем фаз змінюється на користь піків при більш негативних потенціалів, тобто більш збагачених цинком. Це свідчить про полегшення розряду цинку не тільки у присутності іонів нікелю в електроліті, але і на нікелевому електроді.

При порівнянні ЦВА на платині, що отримані в електроліті для осадження нікелю (кр. 1, рис. 4) і в розчині фону (кр. 2), видно, що нікель осаджується в області потенціалів виділення водню на платині. Крім того, швидкість виділення водню на плівці нікелю (кр. 1) знижується в порівнянні

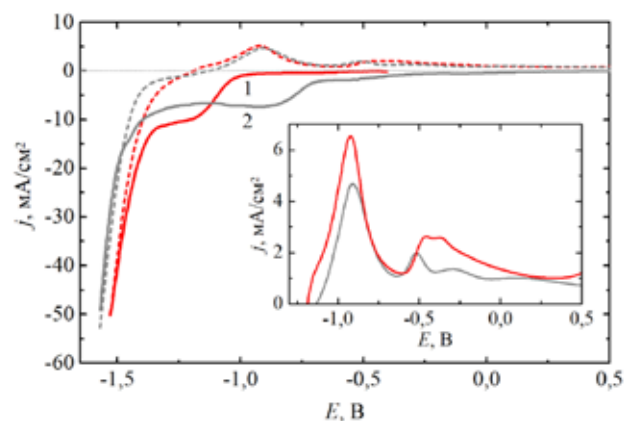


Рис. 3. ЦВА на нікелі (1) і платині (2) в електроліті для електроосадження сплаву Zn-Ni

При порівнянні ЦВА на платині, що отримані в електроліті для осадження нікелю (кр. 1, рис. 4) і в розчині фону (кр. 2), видно, що нікель осаджується в області потенціалів виділення водню на платині. Крім того, швидкість виділення водню на плівці нікелю (кр. 1) знижується в порівнянні

з поверхнею платини (кр. 2). Цей факт не дозволяє використовувати визначення швидкості осадження нікелю і сплаву з цинком за результатами віднімання струму фоновой залежності від струму поляризаційних залежностей виділення металів.

На рис. 5 порівняно виходи за струмом при роздільному і сумісному виділенні цинку і нікелю на чужорідній основі, платині (ліві стовпчики діаграми), та металах сплаву (праві стовпчики діаграми). Можна відмітити найбільші значення при осадженні цинку (3 стовпчики), найнижчі – при осадженні нікелю (1 стовпчики) та проміжні значення – при осадженні сплаву (2 стовпчики), а також зниження при осадженні на чужорідну основу, платину (ліві стовпчики діаграми).

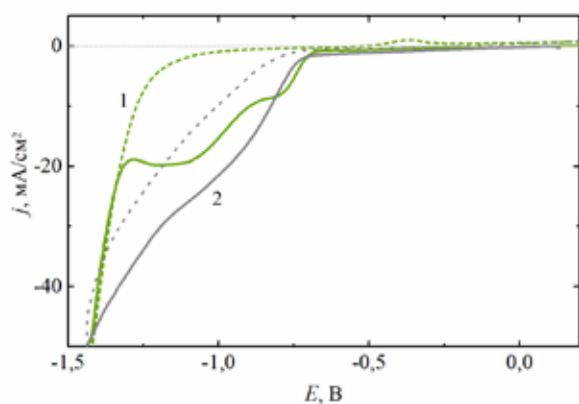


Рис. 4. ЦВА на платині в електроліті для електроосадження нікелю (1) і в розчині фону (2)

Висновки. Дослідження методом циклічної вольтамперометрії кінетичних закономірностей виділення цинку і нікелю роздільно і в сплав з пірофосфатно-цитратного електроліту показало, що:

- катодні і анодні гілки ЦВА виділення сплаву розташовуються проміж гілок ЦВА роздільного виділення металів, що свідчить про надполяризацію виділення в сплав нікелю, деполіаризацію

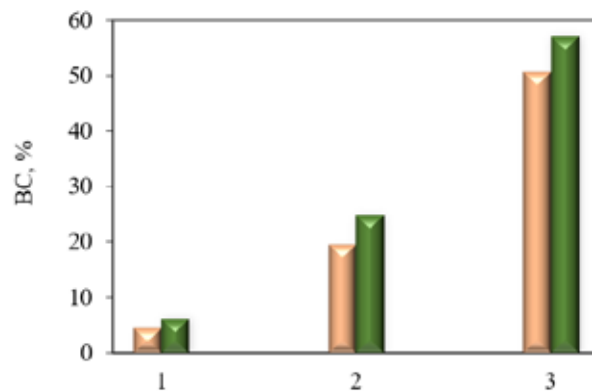


Рис. 5. Виходи за струмом Ni (1), сплаву Zn-Ni (2) і Zn (3) при осадженні з відповідних пірофосфатно-цитратних електролітів на Pt (ліві стовпчики) і метали сплаву (праві стовпчики), Ni (1, 2) і Zn (3)

виділення цинку та проміжну перенапругу виділення водню;

- на відміну від виділення сплаву цинк-нікель на платині, на нікелевому електроді осаджується сплав, що має в своєму складі фазу вільного цинку, це свідчить про полегшення розряду цинку не тільки у присутності іонів нікелю в електроліті, але й на нікелевому електроді;

- свіжоосаджений цинк і нікель розчиняються в окремих анодних піках ЦВА, що розташовуються при більш негативних потенціалах, ніж піки розчинення робочих електродів з цинку і нікелю відповідно;

- незважаючи на те, що розчинення Zn, Ni і сплаву Zn-Ni обмежено пасиваційними явищами, катодний осад з електроду із Pt розчиняється повністю, що дозволяє визначати вихід осадів за струмом за співвідношенням анодної і катодної кількості електрики;

- значення виходів сплаву за струмом є проміжними між значеннями виходів за струмом при окремому виділенні цинку і нікелю та зменшуються при осадженні на чужорідну основу, платину.

Список літератури:

1. Gomes A., da Silva Pereira M.I. Zn electrodeposition in the presence of surfactants: Part I. Voltammetric and structural studies. *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 52. No. 3. P. 863–871.
2. Asseli R., Benaicha M., Derbal S., Allam M., Dilmi O. Electrochemical nucleation and growth of Zn-Ni alloys from chloride citrate-based electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2019. Vol. 847. P. 113261.
3. Li B., Li D., Xia W., Zhang W. Synthesis and characterization of a novel Zn-Ni and Zn-Ni/Si₃N₄ composite coating by pulse electrodeposition. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 458. P. 665–677.
4. Joreess H., DeCost B., Hassan N., Braun T. M., Gorham J. M., Hatrick-Simpers J. Development of an automated millifluidic platform and data-analysis pipeline for rapid electrochemical corrosion measurements: a pH study on Zn-Ni. *Electrochimica Acta*. 2022. Vol. 428. P. 140866.
5. Bahadormanesh B., Ghorbani M. Electrodeposition of Zn-Ni-P compositionally modulated multilayer coatings: an attempt to deposit Ni-P and Zn-Ni alloys from a single bath. *Electrochemistry Communications*. 2017. Vol. 81. P. 93–96.

6. Kamnerdkhag P., Toyatornmanesub P., Rodchanarowan A. Effect of deposition rates on morphology and phases of Zn-Ni electrodeposits under controlled pulsed-current Co-electrodeposition. *Materials Today: Proceedings*. 2018. Vol. 5. No. 3. P. 9404–9408.
7. Anwar S., Khan F., Zhang Y. Corrosion behaviour of Zn-Ni alloy and Zn-Ni-nano-TiO₂ composite coatings electrodeposited from ammonium citrate baths. *Process Safety and Environmental Protection*. 2020. Vol. 141. P. 366–379.
8. Anwar S., Khan F., Zhang Y. Electrochemical analysis of an electrodeposited Zn-Ni alloy films contained EDTA stable baths in 3.5 wt% NaCl solutions. *Materials Today: Proceedings*. 2020. Vol. 28. P. 532–537.
9. Vucko F., Prestat M., Holzer L., Tribollet B., Pélissier K., Thierry D. Anodic degradation of Zn-Ni coatings in moderately alkaline NaCl solution. *Materials Letters*. 2021. Vol. 293. P. 129701.
10. Feng Z., An M., Ren L., Zhang J., Yang P., Chen Z. Corrosion mechanism of nanocrystalline Zn–Ni alloys obtained from a new DMH-based bath as a replacement for Zn and Cd coatings. *RSC advances*. 2016. Vol. 6. No. 69. P. 64726–64740.
11. Deng G., Zeng Q., Huang J. Electrodeposition behaviors of Zn-Ni alloy on copper foil with carrier. *2015 International Conference on Advanced Engineering Materials and Technology*. Atlantis Press, 2015. P. 423–428.
12. Tozar A., Karahan I.H. Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn–Ni alloy coatings. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 318. P. 15–23.
13. Feng Z., Li Q., Zhang J., Yang P., An M. Electrochemical behaviors and properties of Zn-Ni alloys obtained from alkaline non-cyanide bath using 5, 5'-dimethylhydantoin as complexing agent. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162. No. 9. P. D412.
14. Гаврилова А.А., Суровицький С.В., Майзеліс А.О. Співосадження цинку з нікелем у пірофосфатно-цитратному електроліті. *Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки*. 2021. Том 32 (71). № 4. С. 194–199.
15. Майзеліс А. О. Електрохімічні функціональні покриття з мікро- і нанорозмірними Cu, Sn, Ni, Zn-вмісними шарами керованого фазового складу : дис. ... д-ра техн. наук : спец. 05.17.03; наук. консультант Байрачний Б. І. ; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". Харків, 2020. 508 с.
16. Maizelis A., Kolupaieva Z. Quantitative analysis of chemical and phase composition of Zn–Ni alloy coating by potentiodynamic stripping. *Electroanalysis*. 2021. Vol. 33. No. (2). P. 515–525.

Maizelis A.O., Slavova A.A. ELECTROCHEMICAL REGULARITIES OF ZINC AND NICKEL CODEPOSITION IN PYROPHOSPHATE-CITRATE ELECTROLYTE

Zinc coating is often used to protect steel products from corrosion. However, in harsh operating conditions and at high temperature, its resistance to corrosion is insufficient. Therefore, to ensure a longer period of protection of steel products, as well as to replace toxic cadmium coating in various industries, zinc-nickel alloy coating is used due to their increased corrosion resistance and mechanical characteristics, which largely depend on the electrodeposition conditions. The article is devoted to the study of electrochemical regularities of separate and simultaneous electrodeposition of zinc and nickel from pyrophosphate-citrate electrolyte with the determination of the efficiency of these processes to optimize the mode of electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. The object of research is electrode processes in pyrophosphate-citrate electrolyte for the deposition of zinc-nickel alloy coatings. Cyclic voltammetry (CVA) and anodic stripping voltammetry using the MTech SPG-500L potentiostat were used. It was found that nickel is deposited into the alloy with overpolarization, and zinc – with depolarization. The discharge of zinc into the alloy is also facilitated on a nickel electrode, in contrast to deposition on a foreign base, an electrode made of platinum. Hydrogen evolution on the alloy surface is carried out with an overvoltage that is intermediate between the overvoltage on nickel and the overvoltage on zinc. A comparison of CVA obtained on an inert platinum electrode with CVA obtained on alloy metals showed that freshly deposited zinc and nickel dissolve in separate anodic peaks located at more negative potentials than current rises on the anodic branches of CVA corresponding to dissolution of zinc and nickel working electrodes, respectively. It was determined that the values of the current efficiency of the alloy deposition decrease when deposited on a foreign base, platinum, and are intermediate in relation to the current efficiency when zinc and nickel are deposited separately.

Key words: nickel, zinc, pyrophosphate, citrate, current efficiency.