

*А. О. МАЙЗЕЛИС, В. М. АРТЕМЕНКО*

### УМОВИ ФОРМУВАННЯ ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВУ З АМІАКАТНО-ГЛІЦИНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ НИЗЬКОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ

**Вступ.** Покрытия сплавами цинк-нікель розглядаються як заміна покриттів кадмієм. Корозійна стійкість покриття сплавами цинк-нікель залежить від фазового складу покриття. Так, при вмісті нікелю 8-14 ваг. % (переважно  $\gamma$ -фаза) відрізняються корозійною стійкістю у 5 разів більшою у порівнянні з цинковими покриттями. В свою чергу склад і структура покриттів визначається умовами їх отримання головним чином, типом електроліту і режимами електролізу. **Мета роботи** – визначити вплив складу амонійно-гліцинатного електроліту низької концентрації на електродні процеси при формуванні покриттів сплавом цинк-нікель. **Матеріали та методи дослідження.** Кінетику електродних процесів на цинкових та нікелевих зразках площею від 1 до 5 см<sup>2</sup> в аміакатно-гліцинатному електроліті досліджували шляхом аналізу поляризаційних залежностей за допомогою потенціостату ПІ-50.1 у триелектродній комірці. У якості електроду порівняння використовували насичений хлоридсрібний електрод, значення потенціалів наведено за цим електродом. Вольтамперограми одержували зі швидкістю розгортання потенціалу 50 мВ/с. Значення рН електролітів контролювали рН-метром СТ-6020А. **Результати.** Методом поляризаційних досліджень визначено вплив кислотності змішаного аміачно-амінокислотного електроліту на кінетичні закономірності електродних процесів при співосажденні нікелю й цинку. Хід поляризаційних залежностей виділення сплаву дозволяє припустити наявність двох сповільнених стадій – електрохімічної та дифузійної. Виділення сплаву при підвищенні рН електроліту відбувається з більшою перенапругою як на нікелевому, так і на цинковому електродах. Цинк починає співосаджуватися з нікелем при потенціалах більш від'ємних за -1,2 В. Встановлено, що змінюючи умови електролізу, можна отримувати цинк-нікелеві сплави з необхідними захисними характеристиками.

**Ключові слова:** покриття, сплав, цинк-нікель, поляризаційні залежності, кінетика, аміакатно-гліцинатний електроліт.

*А. А. МАЙЗЕЛИС, В. М. АРТЕМЕНКО*

### УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ИЗ АММИАКАТНО-ГЛИЦИНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

**Введение.** Покрытия сплавами цинк-нікель рассматриваются как замена покрытий кадмием. Коррозионная стойкость покрытия сплавами цинк-нікель зависит от фазового состава покрытия. Так, при содержании никеля 8–14 вес. % (преимущественно  $\gamma$ -фаза) отличаются коррозионной стойкостью в 5 раз большей по сравнению с цинковыми покрытиями. В свою очередь состав и структура покрытий определяется условиями их получения, главным образом типом электролита и режимами электролиза. **Цель работы** - определить влияние состава аммонийно-глицинатного электролита низкой концентрации на электродные процессы при формировании покрытий сплавом цинк-нікель. **Материалы и методы исследования.** Кинетика электродных процессов на цинковых и никелевых образцах площадью от 1 до 5 см<sup>2</sup> в аммиакатно-глицинатных электролитах исследовали путем анализа поляризационных зависимостей с помощью потенциостата ПИ-50.1 в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, значения потенциалов приведены по отношению к этому электроду. Вольтамперограммы получали со скоростью развертывания потенциала 50 мВ/с. Значение рН электролитов контролировали рН-метром СТ-6020А. **Результаты.** Методом поляризационных исследований определено влияние кислотности смешанного аммиачно-аминокислотного электролита на кинетические закономерности электродных процессов при соосаждении никеля и цинка. Ход поляризационных зависимостей выделения сплава позволяет предположить наличие двух замедленных стадий – электрохимической и диффузионной. Выделение сплава при повышении рН электролита происходит с большей перенапряжением как на никелевом, так и на цинковом электродах. Цинк начинает соосаждаться с никелем при потенциалах более отрицательных чем -1,2 В. Установлено, что изменяя условия электролиза, можно получать цинк-нікелевые сплавы с необходимыми защитными характеристиками.

**Ключевые слова:** покрытия, сплав, цинк-нікель, поляризационные зависимости, кинетика, аммиакатно-глицинатный электролит.

*A. A. MAIZELIS, V. M. ARTEMENKO*

### CONDITIONS OF ZINC-NICKEL ALLOY FORMATION FROM AMMONIA-GLYCINATE LOW-CONCENTRATED ELECTROLYTE

**Introduction.** Zinc-nickel alloys coatings are considered to replace cadmium coatings. The corrosion resistance of the zinc-nickel alloy depends on the phase composition of the coating. Thus, the alloy coatings with nickel content of 8–14 wt. % (mainly the  $\gamma$ -phase) are characterized by corrosion resistance 5 times greater than zinc coatings. In turn, the composition and structure of the coatings is determined by the conditions of their production, primarily by the type of electrolyte and electrolysis modes. **The aim** of the work is to determine the effect of the low concentration ammonium glycinate electrolyte composition on electrode processes during the formation of coatings with a zinc-nickel alloy. **Materials and research methods.** The kinetics of electrode processes on zinc and nickel samples with surface area from 1 to 5 cm<sup>2</sup> in ammonia-glycine electrolyte was studied by analyzing polarization dependencies using a PI-50.1 potentiostat with three electrode cell. A saturated silver chloride electrode was used as a reference electrode, and the potentials are given according to this electrode. Voltammograms were obtained at a potential scan rate of 50 mV/s. The pH value of the electrolytes was monitored using CT-6020A pH meter. **Results.** The effect of pH value of a mixed ammonium-amino acid electrolyte on the kinetic regularities of electrode processes during the nickel and zinc codeposition was determined by the polarization method. The shape of the polarization dependences of alloy deposition allows suggesting the presence of two limiting stages – electrochemical and diffusion. When pH of the electrolyte increases the alloy deposition occurs with greater overvoltage on both nickel and zinc electrodes. The zinc codeposition with nickel begins at potentials more negative than -1.2 V. Thus, it is possible to obtain zinc-nickel alloys with the necessary protective characteristics by changing the conditions of electrolysis.

**Keywords:** coatings, alloy, zinc-nickel, polarization dependencies, kinetics, ammonia-glycinate electrolyte.

**Вступ.** Дослідження в області отримання сучасних матеріалів виявили, що електролітичні сплави мають більш високі (у порівнянні з однокомпонентними покриттями) характеристики корозійної стійкості, каталітичної активності, зносостійкості, твердості та інших функціональних властивостей, які до того ж

можуть варіюватися в широких межах і залежать як від складу сплаву, так і від умов його отримання.

До числа електролітичних сплавів з високими захисними властивостями відносяться покриття на основі Zn з металами підгрупи Fe: Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe. Найбільшим перспективними серед них є покрит-

© А. О. Майзеліс, В. М. Артеменко, 2018

тя сплавами Zn-Ni, в яких у найкращий спосіб поєднується анодний характер захисту сталеві основи, що властиво цинку, і високий хімічний опір корозійним процесам, характерний для нікелевих покриттів [1, 2]. Покриття сплавами Zn-Ni при вмісті Ni 8–14 ваг. % відрізняються корозійною стійкістю у 5 разів більшою у порівнянні з цинковими покриттями [3–7].

Покриття сплавами цинк-нікель використовуються також замість кадмієвих в авіакосмічній техніці [8, 9]. Нанесення підшару нікель-цинкового сплаву перед нікель-хромовими покриттями забезпечує надійний захист від корозії відповідальних деталей, виготовлених зі сталей високої міцності без погіршення їх механічних характеристик.

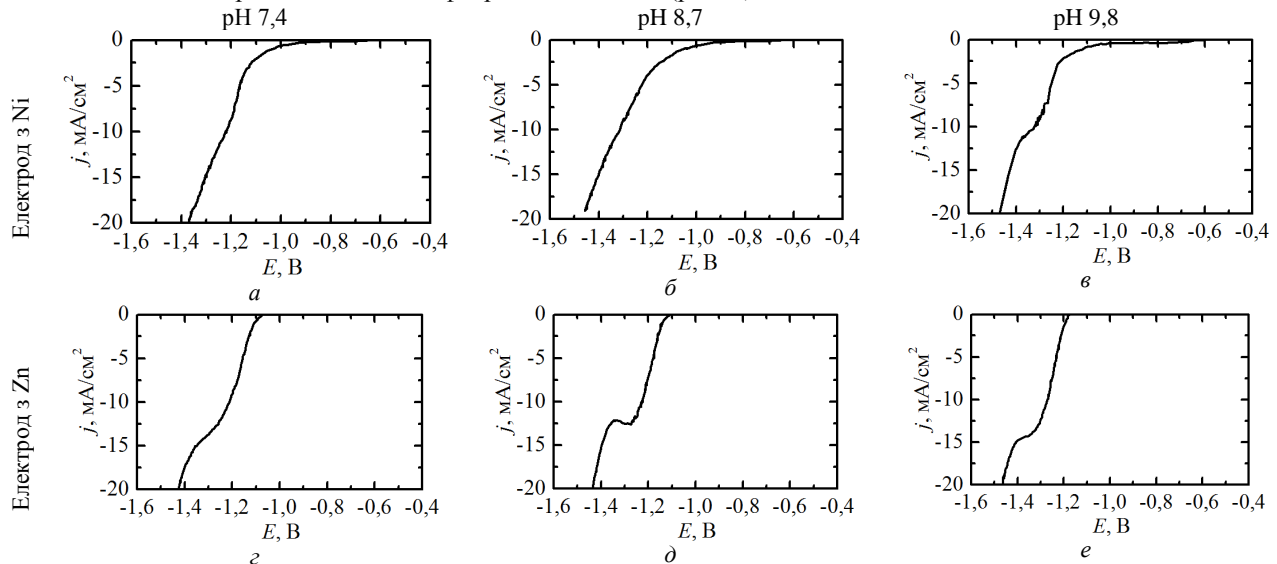
В свою чергу склад і структура покриттів визначається умовами їх отримання, в першу чергу типом електроліту і режимами електролізу. На даний час розроблено велику кількість електролітів для осадження цинк-нікелевих сплавів, у тому числі як на основі простих гідратованих, так і комплексних іонів металів. Комплексні електроліти мають низку суттєвих переваг в порівнянні з простими.

На підставі проведених на кафедрі технічної

електрохімії НТУ «ХПІ» досліджень [10–12] показана перспективність осадження покриттів сплавом цинк-нікель з комплексних аміачно-гліцинатних електролітів низької концентрації.

Мета роботи – визначити вплив складу амонійно-гліцинатного електроліту низької концентрації на електродні процеси при формуванні покриттів сплавом цинк-нікель.

**Методика досліджень.** Кінетику електродних процесів в аміачно-гліцинатному електроліті досліджували шляхом аналізу поляризаційних залежностей. Вольтамперограми отримували в триелектродній комірці за допомогою потенціостату ПІ-50.1. Робочі електроди – мідні, цинкові, нікелеві та платинові зразки площею поверхні від 1 до 5 см<sup>2</sup>. Електрод порівняння – використовували насичений хлоридсрібний електрод, значення потенціалів наведено за цим електродом. Вольтамперограми одержували зі швидкістю розгортання потенціалу 50 мВ/с. Всі розчини готували з реактивів марки «х.ч.» і «ч.д.а.» з використанням дистильованої води. Значення pH електролітів контролювали pH-метром СТ-6020А (рис. 1).



Значення pH: а, с – 7,4; б, д – 8,7; е, е – 9,8.

Рис. 1 – Вплив pH на катодні поляризаційні залежності виділення цинк-нікелевого сплаву на електроді з нікелю (а, б, в) та цинку (г, д, е) в електроліті, що містить  $[Ni^{2+}] : [Zn^{2+}] = 2 : 1$

**Результати досліджень.** Для отримання сплаву цинк-нікель використовували аміачно-гліцинатний електроліт зі співвідношенням вмісту лігандів 1:1 (по 0,18 моль/дм<sup>3</sup> аміаку і гліцину) та іонів цинку і нікелю загальною концентрацією 0,06 моль/дм<sup>3</sup> з варіюванням pH (рис. 1) та співвідношення іонів металів (рис. 2).

Вибір електроліту низької концентрації зумовлений низькою обставин, пов'язаних з якістю покриття, економічними та екологічними аспектами.

Відомо, що кінетика електродних процесів значною мірою залежить від pH розчину, особливо це стосується комплексних електролітів, де від значення pH може суттєво змінюватися склад і міцність комплексних сполук, їх заряд, число груп ліганду і природа лімітуючої стадії. Тому в першу чергу необхідно визна-

чити, при яких значеннях pH проводити осадження покриття сплавом.

Для з'ясування впливу pH на кінетику катодних процесів були отримані поляризаційні залежності на нікелевому і цинковому електродах при значеннях pH 7,4; 8,7 та 9,8. На рис. 1 представлені катодні поляризаційні залежності, отримані на нікелевому і на цинковому електродах.

З рис. 1 а, б, в видно, що підвищення pH сприяє зростанню катодної поляризації в діапазоні густин струму від 0,5 до 2,0 А/дм<sup>2</sup>, тобто в області робочих густин струму. Стаціонарний потенціал нікелевого електроду знаходиться в межах від -0,52 В до -0,55 В. Початкові ділянки поляризаційних залежностей мають багато спільного з кривою виділення нікелю і за формою відповідають кінетиці виділення металів з

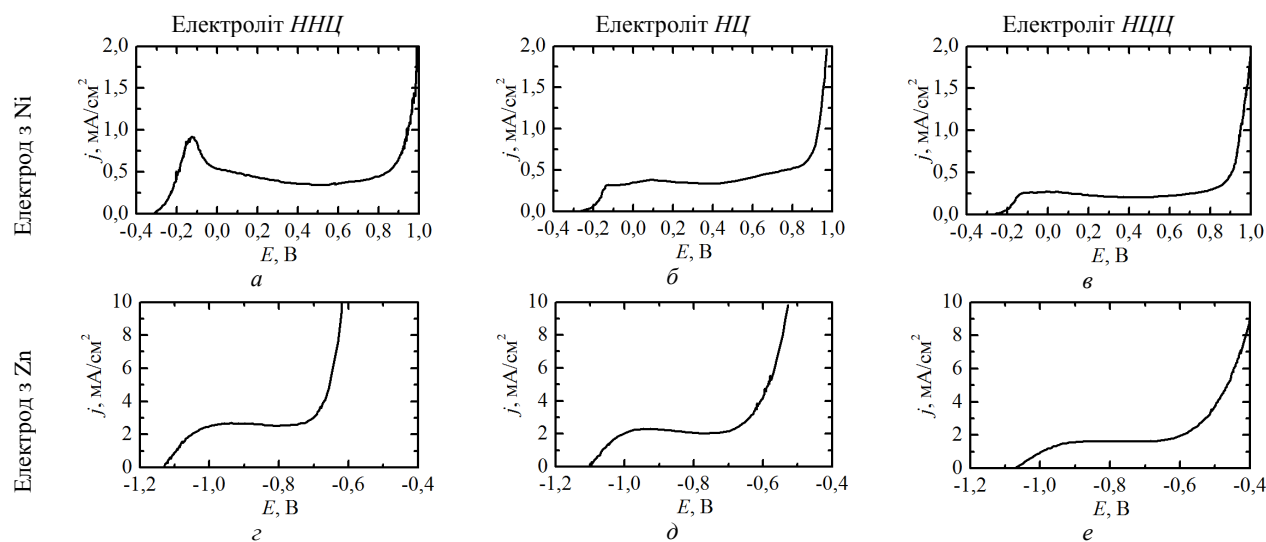
електрохімічною перенапругою.

Аналогічні залежності отримані при таких же значеннях рН на цинковому електроді (рис. 1 *в, з, д*). Слід відзначити, що стаціонарні потенціал цинкового електроду у розчинах з різними значеннями рН змінюється у більш широких межах: від  $-1,05$  В до  $-1,18$  В, а поляризаційні криві починаються з потенціалів, більш негативних приблизно на  $500$  мВ, ніж на нікелевому електроді.

Тобто, при виділенні сплаву на цинковому електроді початкова частина поляризаційної залежності не фіксується. На всіх поляризаційних кривих спостерігається площадка граничного струму, що дає підставу вважати, що при виділенні сплаву мають місце сповільнені стадії електрохімічної та дифузійної природи.

З представлених на рис. 1 залежностей видно, що при підвищенні рН електроліту виділення сплаву як на нікелевому, так і на цинковому електродах відбувається з більшою перенапругою.

Що стосується такої важливої кінетичної характеристики як поляризованість, то в області густин струму, нижчих за граничну, вона найкраща при рН  $7,4$  на електроді з цинку та рН  $8,7$  – на електроді з нікелю, особливо при густинах струму, близьких до граничної.



Електроліт: *а, з* – *ННЦ*; *б, д* – *НЦ*; *в, е* – *НЦЦ*.

Рис. 2 – Анодне розчинення нікелю (*а, б, в*) та цинку (*з, д, е*) в амонійно-гліцинатних електролітах, рН  $8,7$ .

Корозійна стійкість цинк-нікелевих покриттів значною мірою визначається їх фазовим складом. Для виявлення фазового складу цинк-нікелеві покриття осаджували в діапазоні потенціалів від  $-1,1$  В до  $-1,3$  В, який відповідає катодним густинам струму, нижчим за граничну густина струму. Осадження тонких шарів сплаву здійснювали в умовах затримки катодного процесу при заданому потенціалі протягом  $50$  с, після чого проводили розчинення отриманої плівки сплаву в цьому ж електроліті в умовах анодної поляризації.

З представлених на рис. 3 анодних поляризаційних залежностей видно, що у покриттях, отриманих при більш від'ємних потенціалах за  $-1,2$  В, (рис. 3, *в*), зростає вміст фази, збагаченої за цинком, досягаючи максимального значення в покритті, осадженому при потенціалі  $-1,3$  В (рис. 3, *з*).

Аналіз катодних поляризаційних залежностей, отриманих з амонійно-гліцинатного електроліту на нікелевому і цинковому електродах при різних значеннях рН, показав, що сумісне відновлення цинку і нікелю з утворенням компактних осадів відбувається в достатньо широкому діапазоні потенціалів в області густин струму від  $0,25$  А/дм<sup>2</sup> до  $1,25$  А/дм<sup>2</sup>.

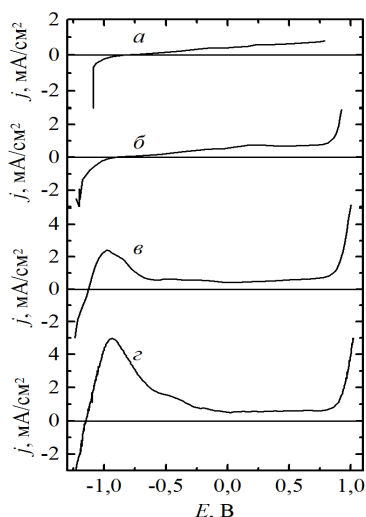
Формування цинк-нікелевого сплаву, ймовірно, відбувається зі змішаною кінетикою і супроводжується значною перенапругою і поляризованістю, що необхідно для отримання дрібнокристалічних рівномірних за товщиною покриттів.

На рис. 2 представлені анодні поляризаційні залежності розчинення цинку і нікелю, отримані в аміакатно-гліцинатному електроліті при незмінній концентрації лігандів з варіюванням концентрацій комплексоутворювачів, моль/дм<sup>3</sup>:  $0,006$  і  $0,054$  (розчин *ННЦ*),  $0,01$  і  $0,05$  (розчин *НЦ*),  $0,02$  і  $0,04$  (розчин *НЦЦ*) іонів цинку і нікелю, відповідно. Слід відзначити, що розчинення цинку (рис. 2 *з, д, е*) відбувається у більш широкому діапазоні потенціалів, ніж розчинення нікелю, та відбувається при більших густинах струму.

Таким чином, змінюючи умови електролізу, можна отримувати цинк-нікелеві сплави з необхідними захисними характеристиками, а саме збагачення сплаву за цинком забезпечує анодний характер захисту сталеві основи від корозії, тоді як зростання фаз, збагачених за нікелем, сприяє збільшенню хімічного опору покриття.

**Висновки.** Перенапруга виділення сплаву цинк-нікель збільшується при підвищенні рН електроліту. Поляризованість при робочих густинах струму найвища при рН  $7,4$  на цинку та рН  $8,7$  – на нікелі. Цинк починає співосаджуватися з нікелем при потенціалах більш від'ємних за  $-1,2$  В.

Аміакатно-гліцинатний нізкоконцентрований електроліт дозволяє отримувати покриття сплавами цинк-нікель із заданими захисними характеристиками шляхом зміни умов електролізу.



Катодні потенціали осадження цинк-нікелевого сплаву:  
а – (-1,1 В); б – (-1,2 В); в – (-1,25 В); г – (-1,3 В).

Рис. 3 – Анодні вольтамперограми розчинення плівок цинк-нікелевого сплаву

#### Список літератури

1. Tafreshi M., Allahkaram S. R., Farhangi H. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn-Ni alloy coatings. *Materials Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 183. P. 263–272.
2. Sheu H. H., Lee H. B., Jian S. Y., Hsu C. Y., Lee C. Y. Investigation on the corrosion resistance of trivalent chromium conversion passivate on electroplated Zn-Ni alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2016. 305. P. 241–248.
3. Boonyongmaneerat Y., Saenapitak S., Saengkiattiyut K. Reverse pulse electrodeposition of Zn-Ni alloys from a chloride bath. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 487. P. 479–482.
4. De Oliveira E. M., Carlos I. A. Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit. *Journal of applied electrochemistry*. 2009. Vol. 39. P. 1849.
5. Fashu S., Gu C. D., Wang X. L., Tu J. P. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 242. P. 34–41.
6. Pushpavanam M., Natarajan S. R., Balakrishnan K., Sharma L. R. Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys. *Journal of applied electrochemistry*. 1991. Vol. 21. P. 642–645.
7. Cavallotti P. L., Nobili L., Vicenzo A. Phase structure of electrodeposited alloys. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50(23). P. 4557–4565.
8. Shanmugasigamani S., Thangavelu P. R., Srinivasan K. N., Selvam M. Zn-Ni Alloy Deposit for Cadmium Replacement Applications. *International journal of engineering sciences & research technology*. 2013. Vol. 2. P. 3041–3046.
9. El Hajjami A., Gigandet M. P., De Petris-Wery M., Catonne J. C., Duprat J. J., Thiery L., Raulin F., Pommier N., Starck B., Remy P. Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 254. P. 480–489.
10. Трубінова Л. В., Артеменко В. М., Кулик А. В., Майзеліс А. О. Анодне розчинення тонких плівок сплаву Zn-Ni в аміачно-гліцинатному розчині. *Вісник Нац. техн. ун-ту «Харк. політехн. ін-т»*. 2012. № 59. С. 134–138.

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Майзеліс Антоніна Олександрівна (Maizelis Antonina)** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник кафедри технічної електрохімії; тел.: (057) 707-66-61; <http://orcid.org/0000-0002-5296-9636>; e-mail: a.maizelis@gmail.com.

**Артеменко Валентина Мефодіївна (Artemenko Valentina)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; тел.: (057) 707-66-61; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1825-0097>; e-mail: artemenko.postbox@gmail.com.

11. Трубінова Л. В., Артеменко В. М., Кулик А. В., Майзеліс А. О. Корозійна стійкість покриттів сплавом цинк-нікель, осаджених з амонійно-гліцинатного електроліту. *Вісник Нац. техн. ун-ту «Харк. політехн. ін-т»*. 2011. № 32. С. 14–18.
12. Трубінова Л. В., Ільяшенко Ю. В., Артеменко В. М., А. А. Майзеліс. Електродні процеси на нікелі і цинке в аміачно-амінокислотних розчинах. *Вісник Нац. техн. ун-ту «Харк. політехн. ін-т»*. 2009. № 24. С. 148–151.

#### References (transliterated)

1. Tafreshi M., Allahkaram S. R., Farhangi H. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn-Ni alloy coatings. *Materials Chemistry and Physics*. 2016. Vol. 183. P. 263–272.
2. Sheu H. H., Lee H. B., Jian S. Y., Hsu C. Y., Lee C. Y. Investigation on the corrosion resistance of trivalent chromium conversion passivate on electroplated Zn-Ni alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2016. 305. P. 241–248.
3. Boonyongmaneerat Y., Saenapitak S., Saengkiattiyut K. Reverse pulse electrodeposition of Zn-Ni alloys from a chloride bath. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 487. P. 479–482.
4. De Oliveira E. M., Carlos I. A. Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit. *Journal of applied electrochemistry*. 2009. Vol. 39. P. 1849.
5. Fashu S., Gu C. D., Wang X. L., Tu J. P. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 242. P. 34–41.
6. Pushpavanam M., Natarajan S. R., Balakrishnan K., Sharma L. R. Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys. *Journal of applied electrochemistry*. 1991. Vol. 21. P. 642–645.
7. Cavallotti P. L., Nobili L., Vicenzo A. Phase structure of electrodeposited alloys. *Electrochimica Acta*. 2005. Vol. 50(23). P. 4557–4565.
8. Shanmugasigamani S., Thangavelu P. R., Srinivasan K. N., Selvam M. Zn-Ni Alloy Deposit for Cadmium Replacement Applications. *International journal of engineering sciences & research technology*. 2013. Vol. 2. P. 3041–3046.
9. El Hajjami A., Gigandet M. P., De Petris-Wery M., Catonne J. C., Duprat J. J., Thiery L., Raulin F., Pommier N., Starck B., Remy P. Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings electrodeposited on low carbon steel. *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 254. P. 480–489.
10. Trubnikova L. V., Artemenko V. M., Kulik A. V., Maizelis A. A. Anodne rozchynennja tonkyh plivok splavu Zn-Ni v amiachno-glicynatnomu rozchyni [Anodic dissolution of thin films of Zn-Ni alloy in ammonia-glycinate solution]. *Visnyk NTU «KhPI» [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]*, Kharkov, NTU «KhPI» Publ., 2012, no. 59, pp. 134–138.
11. Trubnikova L. V., Artemenko V. M., Kulik A. V., Maizelis A. A. Korozijnja stjijkist' pokryttiv splavom cynk-nikel', osadzhenykh z amonijno-glicynatnogo elektrolitu [Corrosion resistance of zinc-nickel alloy coatings deposited from ammonium-glycinate electrolyte] / *Visnyk NTU «KhPI» [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]*, Kharkov, NTU «KhPI» Publ., 2011, no. 32, pp. 14–18.
12. Trubnikova L. V., Il'jashenko Ju. V., Artemenko V. M., Maizelis A. A. Jelektrodnye processy na nikelі i cinke v amiachno-aminokislotnykh rastvorah [Electrode processes on nickel and zinc in ammonia- amino acid solutions] / *Visnyk NTU «KhPI» [Bulletin of the Kharkov polytechnic Institute]*, Kharkov, NTU «KhPI» Publ., 2009, no. 24, pp. 148–151.

Надійшла (received) 21.10.2018