

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Саратовский государственный технический университет
имени Гагарина Ю.А.
Энгельсский технологический институт**

Т.Ю. Ялымова, Н.Д. Соловьева

ДОФАЗОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СКОРОСТЬ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМОГО ПОКРЫТИЯ

Методические указания к лабораторным работам
по курсам «Приоритетные электрохимические технологии», «Теоретические
основы электрохимического осаждения металлов и сплавов» для студентов
направления 18.04.01 – Химическая технология,
«Электрохимические технологии», «Методы исследования в электрохимии»
для студентов направления 18.03.01 - Химическая технология,
«Основы электрохимической технологии» для студентов направления
22.03.01 - Материаловедение и технология материалов

Энгельс 2024 г.

УДК 541.13
ББК 35
Я 52

Я 52 Ялымова Т.Ю., Соловьева Н.Д.: «Дофазовое осаждение металла и его влияние на скорость и свойства электроосаждаемого покрытия»: Методические указания к лабораторным работам по курсам «Приоритетные электрохимические технологии», «Теоретические основы электрохимического осаждения металлов и сплавов» для студентов направления 18.04.01 – Химическая технология, «Электрохимические технологии», «Методы исследования в электрохимии» для студентов направления 18.03.01 - Химическая технология, «Основы электрохимической технологии» для студентов направления 22.03.01 - Материаловедение и технология материалов– Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., 2023. – 16 с.

Рецензенты: зам. директора по уч. части, доц. кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., к.т.н. Рябова О.В.;
доц. кафедры «Естественные и математические науки» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., к.т.н. Мостовой А.С.

В методических указаниях приводятся основные понятия по теории дофазового осаждения металлов. Приводится методика проведения дофазового осаждения металла, исследования физико-химических свойств покрытий.

УДК 541.13
ББК 35

*Одобрено редакционно-издательским советом
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.*

Брошюра издается в авторской редакции

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Цинкование и никелирование являются наиболее распространенными технологическими процессами в гальванотехнике. Этим объясняется неослабевающий интерес к совершенствованию технологии процессов путем изменения состава электролита, режима процесса. В каждом из электролитов катодный процесс протекает с определенной скоростью и характеризуется индивидуальностью механизма, изменением скорости сопутствующего выделения водорода. Использование кислых электролитов, из которых цинк и никель электроосаждается с выходом по току, близким к 100%, имеет ряд преимуществ: высокая скорость процесса, значительно меньшее наводороживание стальной основы изделий. Совершенствование технологии любого гальванического процесса предусматривает оптимальный состав электролита, подбор ПАВ, синтез новых поверхностно-активных соединений, определение их оптимальной концентрации.

В ряде работ Фрумкина А.Н., Антропова Л.И., Шерстобитовой И.Н., Малеевой Е.А., Гамбурга Ю.Д., Ван Д.Л. и др. показано, что при потенциалах, близких к равновесному значению, происходит дофазовое осаждение металла, в результате которого в поверхностных слоях электрода образуется сплав. Однако не установлено влияние данного процесса на формирование поликристаллического осадка, его свойства при электроосаждении, в частности, цинкового и никелевого покрытий [1].

Примером процесса дофазового осаждения может служить электровосстановление Тl на серебряном электроде (рисунок 1) [2].

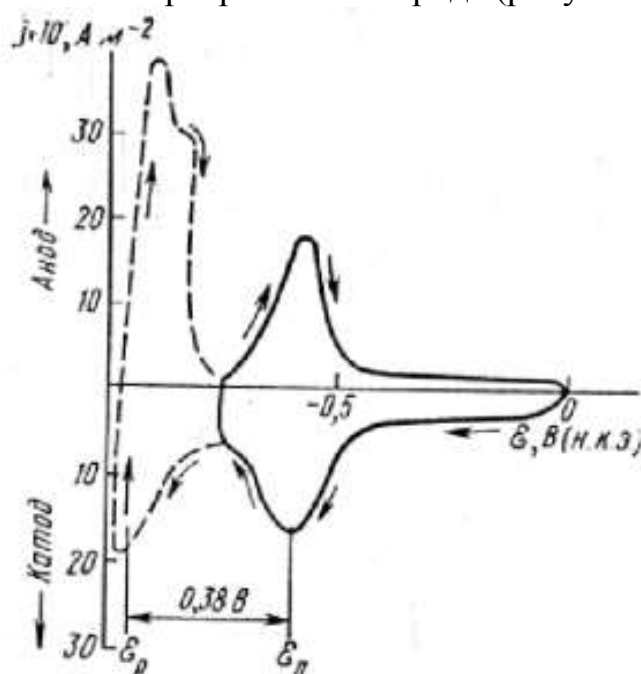


Рисунок 1 [2] - Циклическая вольтамперная кривая, полученная на Ag-электроде в $2 \cdot 10^{-4}$ М $TlNO_3$ на фоне 0,5 М Na_2SO_4 , скорость развертки $20 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹.

Катодный пик тока наблюдается при потенциале примерно на 0,4 В положительнее равновесного потенциала таллия в растворе выбранного состава и отвечает образованию первого монослоя. Второй подъем тока приходится на равновесный потенциал таллия и соответствует выделению компактного осадка таллия, т. е. появлению в системе новой твердой фазы — металлического таллия. Переход в анодную область позволяет наблюдать максимум тока при равновесном потенциале таллия и другой максимум, отвечающий растворению дофазового слоя. Количество таллия, осевшего в области дофазового осаждения, можно с достаточной точностью рассчитать по количеству электричества, потраченного на его растворение при потенциале первого пика. Согласно расчетам, приведенным автором [2], при дофазовом осаждении образуются обычно полные или незавершенные монокристаллические слои. Так как потенциал дофазового осаждения (потенциал пика) $E_{\text{п}}$ положительнее соответствующего равновесного потенциала $E_{\text{р}}$, то энергия связи атомов первого монослоя с чужеродной подложкой должна быть больше, чем атомов осаждаемого металла с одноименной подложкой. Сдвиг потенциала $\Delta E_{\text{п}}$ в положительную сторону является следствием повышенной энергии связи $\Delta E_{1,2}$ или, с некоторым приближением, повышенной теплоты адсорбции [2]:

$$zF\Delta E_{\text{п}} = \Delta H_{1,2} \quad (1.1)$$

где $\Delta E_{1,2}$ - энергия связи атомов первого монослоя с чужеродной подложкой;

z — число электронов, участвующих в реакции;

$\Delta E_{\text{п}}$ - как потенциал дофазового осаждения (потенциал пика);

$\Delta H_{1,2}$ — теплота адсорбции.

Рядом авторов [3-6] установлено, что на подложке из чужеродного металла во многих случаях процесс электроосаждения начинается с образования монокристаллического слоя, а возникновение и развитие кристаллических зародышей электроосаждаемого металла совершается уже на этом слое. Осаждение первого монослоя металла на чужеродной подложке наблюдается при потенциале более положительном, чем равновесный потенциал выделяющегося металла в электролите. В связи с этим в зарубежной литературе широко используется термин «допотенциальное осаждение» (Underpotential-Absetzung или underpotential deposition), «осаждение при недонапряжении» или «дофазовое осаждение».

Авторы [7-9], опираясь на работы Геришера, считают, что процесс дофазового осаждения металла наблюдается только при условии, когда работа выхода электрона из металла подложки (M_1), больше, чем из металла монослоя (M_2). Поэтому, образование монослоя происходит с переносом электронов из монослоя в субстрат и возникновением диполей на границе раздела M_1 и M_2 , причем положительный конец диполя расположен на монослое.

При моделировании процессов образования и роста зародышей в случае электрохимической кристаллизации металлов обычно рассматривают два

альтернативных режима роста – диффузионный и кинетический. При этом предполагается, что каждый зародыш возникает в строго определенный момент, от которого и отсчитывается история его роста в том или ином режиме [7, 8].

В действительности такого момента не существует, и переход от дозародышевого агрегата к зародышу и далее к растущему кристаллику происходит непрерывно. Поэтому момент нуклеации определяют, исходя из того, что вероятности роста и распада для критического зародыша равны (хотя даже сверхкритический кластер имеет некоторый шанс исчезнуть).

Далее потенциостатический рост зародыша сразу после указанного момента рассматривают как происходящий при постоянном перенапряжении. Однако непосредственно после перехода через критический размер зародыш всегда находится фактически при потенциале, близком к равновесному, в силу значительной кривизны его поверхности. Поэтому кинетика роста зародыша отличается от кинетики роста фазы при том же потенциале. В наиболее простом приближении указанное изменение кинетики можно учесть, считая зародыш полусферическим с некоторым текущим радиусом кривизны.

Такая кривизна приводит, как известно, к смещению равновесного потенциала в отрицательном направлении на величину, равную:

$$\Delta E = \frac{2\sigma V_{at}}{zFr} \quad (1.2)$$

где σ – удельная поверхностная свободная энергия;

V_{at} – объем моля;

r – радиус сферического зародыша.

Методом инверсионной и циклической вольтамперометрии было выявлено, что как в щелочном, так и в слабокислом растворах образование адатомов цинка на железной подложке наблюдается при потенциале более положительном, чем равновесный потенциала системы Zn/ZnO_2^{2-} [7, 10-11]. Так же было доказано, что существует два типа адатомов цинка, различных по энергии связи цинка с подложкой и скорости образования. Адаптомы, осажденные при недонапряжении 30-50 мВ, отличаются относительно низкой энергией связи с поверхностью металла и легко растворяются без воздействия внешнего тока [7]. Анодный пик электрохимического растворения слоя адатомов наблюдается при условии, если адатомы были защищены от моментального саморастворения макрослоем цинка, электроосажденного с перенапряжением. В данном случае при линейной развертке потенциала в сторону положительных значений на анодной кривой зафиксирован пик растворения объемного осадка, затем пик растворения адатомов цинка [7].

Второй тип адатомов цинка имеет высокую энергию связи с поверхностью металла (адатомы цинка не окисляются при увеличении потенциала относительно равновесного на ≈ 500 мВ) и восстанавливается с очень малой скоростью при недонапряжении 125 мВ. Анодный пик раство-

рения данного типа адатомов можно зафиксировать только после длительного осаждения при недонапряжении 125 мВ [7].

Дофазовое осаждение представляет не меньший интерес, чем зародышеобразование, и с ним необходимо считаться при рассмотрении механизма возникновения новой металлической фазы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ДОФАЗОВОГО ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМОГО ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ

Цель работы: Изучение влияния предварительного дофазового осаждения цинка на процесс получения цинкового покрытия на стальном электроде из сульфатного электролита в присутствии ПАВ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Рабочие электролиты электроосаждения цинка

Используется электролит состава:

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 310 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 75 г/л, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 30 г/л, ПАВ: 1-Декстрин 9 г/л, 2-ПЭПА 3 мл/л;

2. Подготовка поверхности электрода перед нанесением покрытия

- 2.1. Механическая обработка стального электрода мелкозернистой наждачной бумагой.
- 2.2. Промывка дистиллированной водой.
- 2.3. Обезжиривание в щелочном электролите или в органическом растворителе (ацетон, этиловый спирт). Состав электролита химического обезжиривания: Na_2CO_3 – 20-40 г/л; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 20-40 г/л; NaOH – 40 г/л. Режим обезжиривания: $t = 60-65^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ минуты.
- 2.4. Промывка дистиллированной водой.
- 2.5. Травление поверхности электрода в кислом электролите состава: HCl 0,1 моль/л, время обработки – 1-2 минуты.
- 2.6. Промывка дистиллированной водой.
- 2.7. Сушка образцов фильтровальной бумагой с последующей выдержкой в сушильном шкафу при температуре 120°C , 15 минут.
- 2.8. Измерение массы исходных стальных электродов с точностью $\pm 0,0001$ г.

Результаты измерений занести в таблицу 1.

Таблица 1

Влияние условий осаждения на привес электрода

Состав электролита, г/л	№ электрода	Масса электрода исходная, г	Масса электрода с покрытием, г	Масса покрытия, г

3. Нанесение цинка на стальную основу

3.1. Осаждение цинка производится в гальваностатическом и потенциостатическом режимах. Электрическая схема собирается согласно рисунку 2.

3.2. Время электролиза рассчитывается (приложение 1), исходя из заданной преподавателем толщины гальванического покрытия (10, 15, 20, 30 мкм).

- Электроосаждение Zn с предварительным дофазовым осаждением:

I-я ступень: при $i_k = 2 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ и длительности поляризации $t = 3$ минуты.

II-я ступень: при $i_k = (15 \div 18) \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ и длительности поляризации, исходя из требуемой толщины покрытия;

потенциостатический режим:

I-я ступень: при $E = -1,05 \text{ В}$ относительно х.с.э.с. и длительности поляризации $t = 3$ минуты.

II-я ступень: при $E = -1,20 \text{ В}$ относительно х.с.э.с. и длительности поляризации 5 минут,

- Электроосаждение Zn без предварительного дофазового осаждения (режим II-я ступень, т.е. 5 мин.)

При электроосаждении цинка выход по току принимается 95 %. В качестве материала анода используется Zn.

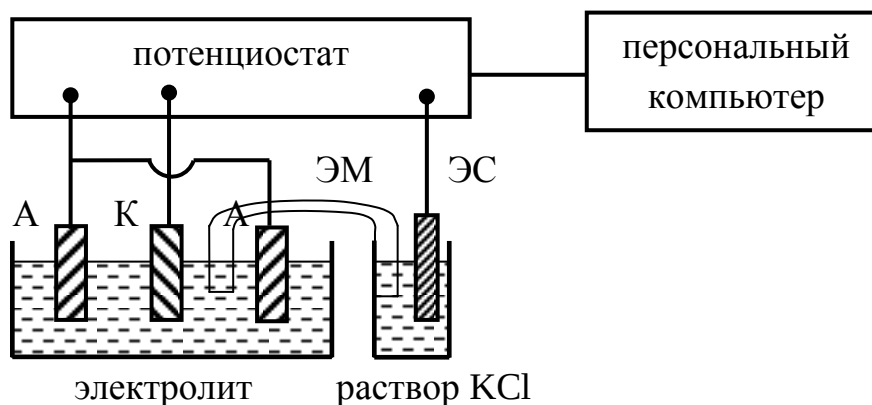


Рисунок 2 - Схема поляризующей цепи: А – анод, К – катод, ЭМ – электролитический мостик, ЭС – электрод сравнения

- 3.3. Электрод погружается в исследуемый раствор.
- 3.4. При погружении стального электрода в исследуемый электролит фиксируется бестоковый потенциал ($E_{\text{бестоковый}}$, В).
- 3.5. Проводится осаждение цинка в гальваностатическом или потенциостатическом режимах при заданных преподавателем плотностях тока (потенциалах поляризации). Фиксируется изменение потенциала рабочего электрода во времени (плотности тока во времени).
- 3.6. Электрод извлекается из электролита, промывается дистиллированной водой.
- 3.7. Для каждого из исследуемых электролитов провести не менее 3 параллельных опытов по осаждению цинка.

Таблица 2

Влияние состава электролита на величину потенциала электрода

Состав электролита	№ электрода	$E_{\text{бестоковый}}$, В	Е (покрытия), В

4. Исследование физико-химических свойств полученных образцов

- 4.1. Сушка образцов в сушильном шкафу при температуре 100⁰С, 15 минут.
- 4.2. Взвешивание образцов с точностью $\pm 0,0001$ г.
- 4.3. Определить выход по току (W_t , %) (Приложение 1)
- 4.4. Визуально оценить качество покрытия: равномерность, цвет и др.
- 4.5. Оценить морфологию покрытия с помощью микроскопа при увеличении в 200 раз.
- 4.6. На одном из образцов оценить адгезию покрытия (приложение 4).
- 4.7. Определить защитную способность покрытия $\Delta E_{\text{КОР}}$ в 3%-м растворе NaCl в сравнении с покрытием без дофазового осаждения (приложение 3). Сравнить образцы, полученные с предварительным дофазовым осаждением и без дофазового осаждения.

Полученные экспериментальные данные занести в таблицу 3. Сделать выводы о влиянии условий осаждения на свойства покрытий.

Таблица 3

Влияние условий осаждения на физико-химические свойства покрытий

№ образца	адгезия покрытия	$\Delta E_{\text{КОР}}$, В	W_t , %

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ДОФАЗОВОГО ОСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА НИКЕЛЕВОГО ПОКРЫТИЯ

Цель работы: Определение условий дофазового осаждения никеля из кислого сульфатно-хлоридного электролита и влияния предварительного дофазового осаждения на свойства электроосаждаемого никеля.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Рабочие электролиты электроосаждения никеля

1.1 Электролит $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 140 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 70 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л.

1.2 Электролит $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 140 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 70 г/л, H_3BO_3 – 25 г/л.

2. Подготовка поверхности электрода перед нанесением покрытия

Предварительную обработку стального электрода перед нанесением покрытия провести согласно методике, представленной в п. 2.1 – 2.8 лабораторной работы № 1.

3.1 Электрохимическая обработка стальной поверхности

Задание 1

Используя электролиты 1 или 2, провести дофазовое осаждения никеля в потенциостатическом режиме при потенциалах поляризации – 0,45 В; – 0,50 В относительно х.с.э.с в течение 1, 2, 3, 5 минут. Схема поляризующей цепи представлена на рисунке 1. Определить состав образующегося сплава Fe – Ni в поверхностном слое стального электрода с помощью спектрометра Niton XLt. Результаты занести в таблицу 4.

Таблица 4

Влияние режима дофазового осаждения никеля на содержание Ni в
поверхностном слое стального электрода.

№	Электролит №1			Электролит №2		
	Потенциал поляризации, В	Время поляризации, мин	Содержание Ni, %	Потенциал поляризации, В	Время поляризации, мин	Содержание Ni, %.
1						
...						

Сделать вывод о влиянии режима дофазового осаждения на содержание Ni в поверхностном слое стального электрода.

Задание 2

Измерить влияние предварительно дофазового осаждения никеля на защитную способность электроосаждаемого покрытия.

3.2. Электроосаждение Ni проводится в гальвано–статическом режиме

3.2.1. Поляризующая цепь собирается согласно рисунку 1. Рабочий электрод – сталь, противэлектрод – Ni, электрод сравнения – хлоридсеребряный.

3.2.2 Время электролиза рассчитывается (приложение 1) исходя из заданной преподавателем толщины гальванического покрытия (10, 12, 15мкм).

3.2.3 Электроосаждение проводится из электролитов состава:

Электролит 1 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 140 \text{ г/л}$, $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 70 \text{ г/л}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30 \text{ г/л}$.

Электролит 2 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 140 \text{ г/л}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 70 \text{ г/л}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 25 \text{ г/л}$.

В режимах с предварительным дофазовым осаждением и без него:

Режим 1 с предварительным дофазовым осаждением:

I ступень $i_k = 15 \text{ мА/см}^2$ (соответствует $E = -0,45\text{В}$), $\tau_k = 1 \text{ мин}$;

II ступень $i_k = 30 \text{ мА/см}^2$ τ_k определяется толщиной Ni покрытия;

Режим 2 электроосаждения никеля на поверхность стали без предварительного осаждения: $i_k = 30 \text{ мА/см}^2$, длительность поляризации, исходя из задаваемой толщины Ni покрытия.

3.2.4. Рабочий электрод взвешивается на аналитических весах с точностью 0,0001 г. Результаты заносятся в таблицу 5.

3.2.5. При погружении стального электрода в исследуемый электролит фиксируется бестоковый потенциал ($E_{\text{бестоковый}}$, В). Результаты заносятся в таблицу 5.

3.2.6. При поляризации электрода в гальваностатическом режиме фиксируется изменение потенциала электрода во времени. После отключения тока, измеряется E_p для электроосажденного покрытия.

3.2.7. Электрод извлекается из электролита после окончания поляризации, промывается дистиллированной водой, сушится до постоянного веса и взвешивается на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0001 \text{ г}$. Результаты заносятся в табл. 5. Проводится 3 параллельных опыта.

3.2.8. Полученные покрытия оцениваются визуально и с помощью микроскопа при увеличении в 200 раз. Результаты фиксируются в табл. 5.

В соответствии с методикой приведенной в приложении 4 определяется адгезия покрытия. Результаты заносятся в табл. 5.

3.2.9. Защитная способность никелевого покрытия определяется согласно методике, изложенной в приложении 3. Результаты заносятся в таблицу 5.

Таблица 5

Влияние режима электроосаждения на состав Ni покрытия

№ образца	Электролит							
	Режим 1							
	m_1 , г	m_2 , г	Δm , г	W_t , %	$E_{\text{бестоковый}}, \text{В}$	$E_{\text{покр}}, \text{В}$	$\Delta E_{\text{кор}}, \text{В}$	Характеристика покрытия, его адгезия
1								
2								
3								
	Режим 2							
1								
2								
3								

Сделать вывод о влиянии предварительного дофазового осаждения Ni на свойства электроосаждаемого покрытия.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Стадии процесса электроосаждения металла на чужеродной подложке.
2. Механизм зародышеобразования на чужеродной подложке.
3. Механизм дофазового осаждения (предпотенциального осаждения, катодного внедрения) металла на чужеродной подложке.
4. Отличие дофазового осаждения металла от электроосаждения.
5. Влияние добавки ПАВ на процесс дофазового осаждения металла.
6. Механизм действия ПАВ при электроосаждении металлов.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Выполнение лабораторных работ требует знания имеющихся в лаборатории инструкций по технике безопасности, противопожарным мероприятиям и оказанию первой помощи при несчастных случаях.

Общие требования по технике безопасности следующие. Работу следует выполнять только в халате. При работе с химическими веществами нужно пользоваться защитными перчатками, при необходимости – защитными очками. При проведении лабораторного практикума необходимо

рабочее место содержать в чистоте, не загромождать его посудой и посторонними предметами.

Не использовать химическую посуду, имеющую трещины или отбитые края. В аварийных ситуациях разлитые кислоты и щелочи необходимо засыпать песком, нейтрализовать, после этого проводить уборку.

Перед работой с электрооборудованием необходимо проверить состояние изоляции токопроводящих проводов, электророзеток, электрических вилок, наличие диэлектрических ковриков. Пользоваться электроприборами нужно точно по назначению. Сборку и демонтаж электрической схемы проводить только при выключенных приборах. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения и одному работать в лаборатории. Если во время работы обнаруживается неисправность электроприбора, необходимо немедленно отключить его от электроэнергии.

По окончании работ необходимо выключить источники нагрева, электроприборы, вентиляцию и т.д. Отработанные реактивы собрать отдельно в специальную посуду. Привести в порядок свое рабочее место, приборы и другое оборудование лабораторного практикума.

ОФОРМЛЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

В начале приводится порядковый номер выполняемой лабораторной работы. Затем указывается ее название, приводится цель работы.

В конспекте должны быть приведены основные понятия по теории выполняемой лабораторной работы.

Далее приводится методика эксперимента, схема экспериментальной установки. Схемы изображаются с помощью условных обозначений, которые должны иметь расшифровку.

Экспериментальные результаты представляются в виде таблиц и графиков. Для определяемых величин должна быть указана размерность. Таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и подписаны.

Выводы по работе должны отражать результаты экспериментальных исследований о влиянии условий эксперимента на полученные данные.

ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Минин, И.В. Кинетические закономерности электровосстановления цинка в присутствии ПАВ [Текст] / И.В. Минин, Н.Д. Соловьева // Научное обозрение. – 2013. - № 10. – С.131-134.
2. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия [Текст]. М.: Высш. Шк., 1984. – С.456-458.
3. Фрумкин, А.Н. Потенциалы нулевого заряда [Текст]. М.: Наука, 1979. – 260с.
4. Шерстобитова, И.Н. Особенности катодной поляризации стального электрода в серноокислом электролите кадмирования с добавками ОС-20 и ПГУ-2 [Текст] / И.Н. Шерстобитова, Д.Г. Толстикова, В.И. Кичигин // Химия и химическая технология. – 2009. – Т.52. – вып.5. – С.46-49.
5. Антропов, Л.И. Наложение дофазового осаждения металлов на выделение водорода при катодной поляризации железа [Текст]/ Л.И. Антропов, Н.В. Кондрашова // Защита металлов. – 1983. – Т. 19. – №3. – С. 505-506.

Дополнительная литература

6. Малеева, Е.А. Осаждение цинка на железе в условиях “недонапряжения” из щелочного цинкатного электролита в присутствии органической добавки [Текст] / Е.А. Малеева, К.С. Педан, И.И. Пономарев // Электрохимия. – 1996. – Т.32. – №12. – С.1493-1497.
7. Гамбург, Ю.Д. Кинетика начального этапа роста зародышей при электрокристаллизации металлов [Текст] / Ю.Д. Гамбург // Электрохимия. – 2002. - Т. 38. - №10. - С. 1273-1275.
8. Гамбург, Ю.Д. Электрокристаллизация в присутствии субпотенциальных адатомных слоев [Текст] / Ю.Д. Гамбург // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – №2. – С.26-29.
9. Медведев, Г.И. Исследование кинетики процесса электроосаждения цинка из серноокислых электролитов в присутствии продуктов конденсации и буферирующих добавок / Ю.Д. Гамбург // Г.И. Медведев, Е.А. Янчева // Электрохимия. – 1991. – Т.27. – №10. – С.1231-1235.
10. Satoshi, Taguchi Kinetic study of underpotential deposition of zinc ions on Pt(111) in acidic phosphate solution [Text] / Satoshi, Taguchi, Toshihiro Fukuda, Akiko Aramata // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1997. – V.435. – PP. 55–61.
11. Satoshi, Taguchi Voltammetric study of underpotential deposition (upd) of Zn^{2+} ions on Pt(111): Effect of adsorbed anion [Text]/ Satoshi Taguchi, Akiko Aramata // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1995. – V.396. PP. 131–137.
12. Легкая, Д.А. Роль дофазового осаждения в процессе электроосаждения защитного никелевого покрытия / Д.А. Легкая, Н.Д. Соловьева // Коррозия: материалы, защита. – 2017. - №7. – С. 35 – 39.
13. Легкая, Д.А. Физико-механические свойства никелевого покрытия, осажденного из сульфатного электролита никелирования с использованием

предварительного дофазового осаждения / Д.А. Легкая, Н.Д. Соловьева, А.В. Яковлев // Журнал прикладной химии. – 2017. - №9. – С. 1190 – 1204.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Расчет времени электролиза

Время электролиза:

$$t_{\text{Э}} = \frac{\delta \cdot d}{i_{\text{к}} \cdot q \cdot \text{ВТ}},$$

где δ - толщина покрытия, м;

d - плотность металла, кг/м³;

$i_{\text{к}}$ - катодная плотность тока, А/м²;

q - электрохимический эквивалент осаждаемого металла, кг/А · с;

ВТ - выход осаждаемого металла по току, доли единицы.

Таблица 6

Электрохимические эквиваленты и величины плотности металлов

Элемент	Реакция	Изменение валентности	Электрохимический эквивалент, г · (А · с) ⁻¹ · 10 ³	Плотность металла, г/см ³
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$	2	0,3388	7,13
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}$	2	0,3041	8,90

Расчет выхода по току

Выход по току:

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\text{ПРАКТ}}}{m_{\text{ТЕОР}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{ПРАКТ}}$ – привес электрода, кг;

$m_{\text{ТЕОР}}$ – масса осадка, выделившегося на электроде, рассчитанная по закону Фарадея, кг.

Закон Фарадея:

$$m = q \cdot I \cdot t_{\text{Э}},$$

I – ток, А;

$t_{\text{Э}}$ – время электролиза, с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Методика определения адгезии

Адгезия полученных осадков оценивается путем нанесения сетки царапин (ГОСТ 9.302-88). На поверхность контролируемого покрытия стальным острием наносится 4 - 6 параллельных линий глубиной до основного металла, на расстоянии 2,0-3,0 мм одна от другой, и 4-6 параллельных линий перпендикулярных первым. На контролируемой поверхности не должно наблюдаться отслаивания покрытия.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Методика коррозионных испытаний

Определение защитной способности полученных покрытий проводится по экспресс - методике (ГОСТ 9.308-85) путем снятия потенциодинамических кривых в 3%-растворе NaCl при скорости развертки $V_p = 4$ мВ/с. Кривые снимаются от бестокового потенциала образца в анодную и катодную сторону до резкого подъема тока. Коррозионная устойчивость образца оценивается по величине области пассивного состояния. Используются два электрода с осажденным покрытием, полученные при одинаковых условиях.

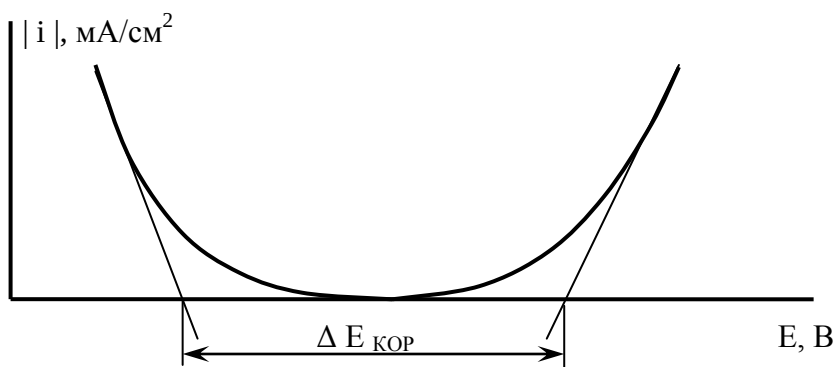


Рисунок 3 - Схема определения области пассивного состояния образца