

УДК 544.653.22 : 620.197.5

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-2-297-75-82

*В. Т. Фомичев, А. П. Губаревич, Г. П. Губаревич, А. В. Савченко*

**АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ  
СПЛАВА МЕДЬ–ЦИНК–НИКЕЛЬ, И КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СПЛАВА**

**Волгоградский государственный технический университет**

e-mail: valerifomiche@yandex.ru, gap-vlg2001@mail.ru,  
ggubarevich@mail.ru, savtchenko2@mail.ru

Изучены анодные процессы при электроосаждении сплава медь – никель – цинк. Исследовано влияние различных форм токов на процесс совместного электроосаждения меди, цинка и никеля. Проведены коррозионные испытания полученных осадков сплава.

*Ключевые слова:* нестационарный электролиз, анодная поляризация, электроосаждение, медь, никель, цинк, коррозионная стойкость

---

© Фомичев В. Т., Губаревич А. П., Губаревич Г. П., Савченко А. В., 2025.

V. T. Fomichev, A. P. Gubarevich, G. P. Gubarevich, A. V. Savchenko

## ANODE PROCESSES OCCURRING DURING ELECTRODEPOSITION OF COPPER-ZINC-NICKEL ALLOY AND CORROSION TESTS OF THE ALLOY

Volgograd State Technical University

Anodic processes during electrodeposition of copper-nickel-zinc alloy were studied. The influence of different forms of currents on the process of combined electrodeposition of copper, zinc and nickel was investigated. Corrosion tests of the obtained alloy deposits were carried out.

**Keywords:** non-stationary electrolysis, anodic polarization, electrodeposition, copper, nickel, zinc, corrosion resistance

### Введение

Химический состав выделяющихся на катоде сплавов в значительной степени зависит от относительных концентраций в электролите солей металлов. Постоянство концентрации может поддерживаться или путем систематической корректировки электролита введением в него соответствующих солей металлов, или за счет анодного растворения [1].

При электроосаждении сплавов для обеспечения постоянства состава электролита рекомендуется использование комбинированных анодов [2], так как осаждение сплава постоянного состава возможно лишь в условиях стабильного состава электролита. Электролитические свойства используемых металлов при этом, как правило, различны, что приводит к значительному отличию их при работе в качестве анодов [3].

Процессы анодного растворения металлов в большинстве случаев являются более сложными, чем простой электрохимический переход иона металла из кристаллической решетки в раствор: для растворения требуется не только сольватация иона, но, в ряде случаев, также предварительная химическая адсорбция аниона из раствора с образованием переходного, а затем устойчивого комплекса [4].

По законам электрохимической кинетики скорость анодного растворения металлов должна возрастать при увеличении потенциала электрода [5]. Однако так происходит не всегда. На электродах из большинства металлов

наблюдается нарушение кинетических закономерностей: при увеличении потенциала скорость растворения растет медленнее, чем должно бы быть. Часто наблюдается даже падение скорости растворения, а при постоянной анодной плотности тока скачком возрастает потенциал электрода. Подобные явления наступления пассивного состояния анодов значительно осложняют процесс окисления металлов [6].

Нами было проведено исследование поведения анодов из меди, цинка, никеля, а также из сплава медь – цинк при электроосаждении тройного сплава медь – цинк – никель из тарtratного электролита. В процессе исследования были сняты анодные поляризационные кривые и определен анодный выход по току для вышеуказанных металлов и сплава при электролизе на постоянном токе.

### Методика эксперимента

Изучение анодной поляризации проводилось компенсационным методом в гальваностатическом режиме с использованием фторопластового электрода [7]. В качестве анодов использовались электролитические осадки (толщиной 50 мкм) меди, цинка, никеля и сплава медь-цинк, полученного пирометаллургическим способом и имеющего состав: медь – 70 %, цинк – 30 %.

Анодный выход по току и анодная поляризация для данных металлов и сплава изучалась в электролитах состава, г/л:

1.  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  – 25,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$  – 250,  $\text{NaOH}$  – 40;
2.  $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – 10,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$  – 250,  $\text{NaOH}$  – 40;
3.  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – 42,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$  – 250,  $\text{NaOH}$  – 40;
4.  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  – 25,  $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – 10,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$  – 250,  $\text{NaOH}$  – 40.

**Результаты экспериментальных исследований,** представленные на рис. 1, показывают, что наибольшая анодная поляризация при электролизе характерна для никелевого электрода (кривая 3), а наименьшая для медного (кривая 1).

Кривая 4, характеризующая анодную поляризацию при растворении сплава медь-цинк, располагается между кривыми, отвечающими анодной поляризации при растворении медного и цинкового анода.

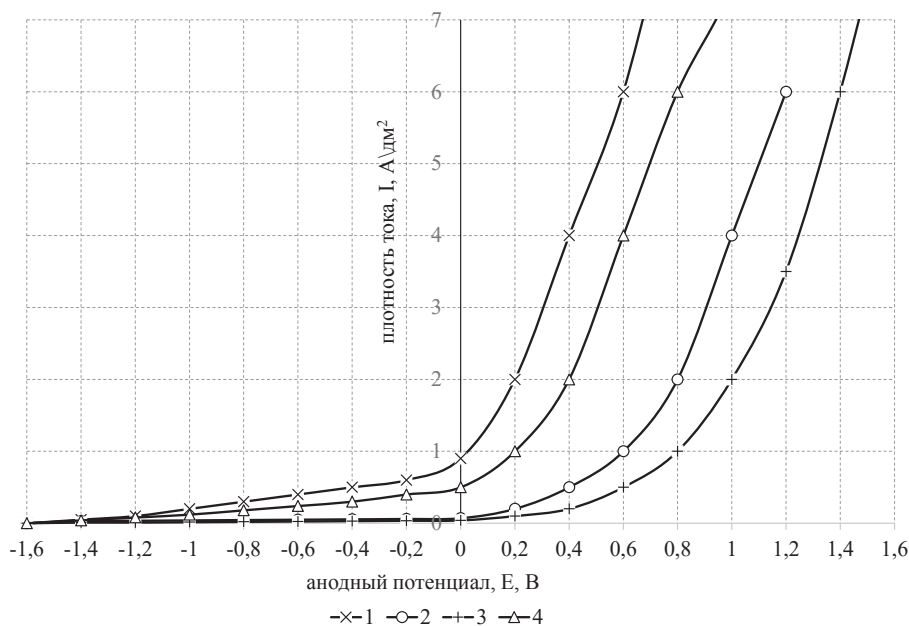


Рис. 1. Зависимость между анодным потенциалом ( $E$ , В) и плотностью тока ( $I$ ,  $A/dm^2$ ) при электроосаждении сплава медь – цинк – никель:  
1, 2, 3 – поляризационные кривые для растворения, соответственно, меди, цинка и никеля;  
4 – поляризационная кривая для сплава

Подобная зависимость между плотностью тока и потенциалом при анодном растворении

данных металлов и сплава согласуется с данными по изучению их анодных по току (рис. 2)

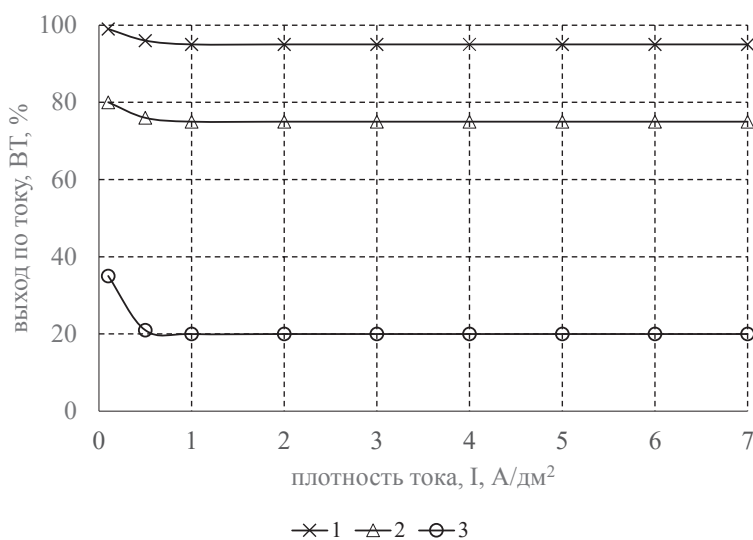


Рис. 2. Зависимость анодного выхода по току (ВТ, %) меди (1), сплава медь – цинк – никель (2) и цинка (3) от плотности тока ( $I$ ,  $A/dm^2$ )

Установлено, что никелевый электрод в тартратном электролите ведет себя подобно нерастворимому аноду, то есть пассивируется при электролизе на постоянном токе. При использовании для электроосаждения сплава периодического тока с обратным импульсом и импульсного тока происходит депассивация никелевого анода, и он начинает растворяться. Наглядно это проявляется в том, что рабочая

поверхность анода становится блестящей вследствие растворения зеленоватой пленки окислов никеля. При электролизе на импульсном (однополупериодном) токе этот эффект проявляется менее заметно.

Наибольший анодный выход по току в тартратном электролите наблюдается у меди (рис. 2, кривая 1), что соответствует наименьшей анодной поляризации при ее растворении.

Анодный выход по току цинка при увеличении плотности тока от 0,1 до 0,25 А/дм<sup>2</sup> падает с 34 до 20 % и с дальнейшим ростом плотности тока практически не изменяется.

Использование для электроосаждения сплава медь – цинк – никель отдельных медных, цинковых и никелевых анодов привело бы к обеднению в процессе электролиза раствора ионами цинка и непрерывному обогащению его ионами меди [8]. Кроме того, установлено, что анодное растворение цинка сопровождается контактным выделением на нем меди. Поэтому при электроосаждении тройного сплава из тартратного электролита использование отдельных медного и цинкового анодов нецелесообразно [9].

При изучении анодного выхода по току при электроосаждении сплава медь-цинк уста-

новлено, что в интервале плотностей тока 0,5–2 А/дм<sup>2</sup> анодный выход по току сплава составляет приблизительно 75 %. С дальнейшим увеличением плотности тока до 10 А/дм<sup>2</sup> анодный выход по току сплава медь-цинк практически не изменяется.

Весьма интересным является изучение вопроса проработки электролита, изменение его состава при пропускании через ванну различного количества электричества при оптимальной катодной плотности тока, равной 6 А/дм<sup>2</sup>.

Анализ электролита на содержание меди, цинка и никеля показал (рис. 3), что при электроосаждении сплава на постоянном токе раствор в процессе электролиза несколько обедняется ионами цинка и никеля, и обогащается ионами меди.

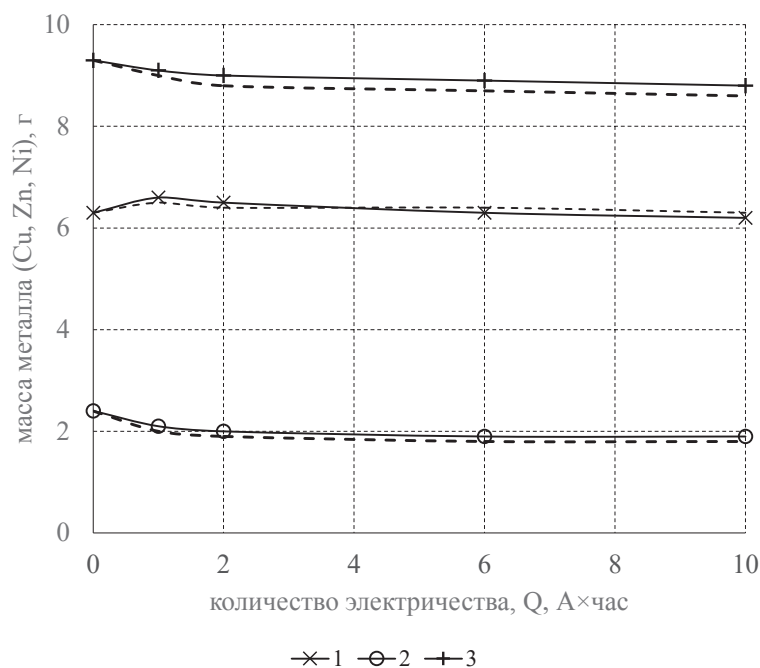


Рис. 3. Изменение содержания (м) в электролите меди (1), цинка (2), никеля (3) в г/л от количества пропущенного электричества (Q, А · час). Катодная плотность тока  $I_k = 6$  А/дм<sup>2</sup>. Анодная плотность тока  $I_a = 2$  А/дм<sup>2</sup> (сплошные кривые) и  $I_a = 3$  А/дм<sup>2</sup> (пунктирные кривые)

Так, например, если исходный электролит для электроосаждения сплава содержал в пересчете на металл, г/л: Ni – 9,28, Cu – 6,4, Zn – 2,25, то после пропускания электричества в количестве 10 А · час при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> и соотношении поверхностей анода и катода равное 3 в растворе содержалось, г/л: Ni – 9,0, Cu – 6,6, Zn – 1,9; при плотности тока 8 А/дм<sup>2</sup> и соотношении поверхностей анода и катода равное 2 было соответственно: Ni – 8,9,

Cu – 6,8, Zn – 1,9. В пересчете на кристаллогидраты электролит имел следующий состав, г/л: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 40,7; CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 8,9; ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 8,9 (для  $I_a = 2$  А/дм<sup>2</sup>) и NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 40; CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 26,6; ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 8,45 (для  $I_a = 3$  А/дм<sup>2</sup>). Исходный электролит имел следующий состав (г/л): NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 42, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – 25, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 10, KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O – 250, NaOH – 40.

### Коррозионные испытания сплава медь–цинк–никель

Из всего многообразия коррозионных явлений в зависимости от механизма их осуществления наиболее распространенным видом разрушения металлов и сплавов является электрохимическая коррозия, сопровождающаяся появлением в системе электрического тока [10].

Электрохимическая коррозия является гетерогенным процессом. Гетерогенность поверхности металла обуславливается различными причинами – чаще всего присутствием других металлов, а также некоторых структурных составляющих сплавов. Посторонние включения совместно с окружающим чистым металлом служит причиной возникновения местных микрогальванопар.

Иногда микроэлектроды могут образовываться из-за деформации или напряжения участков металла или вследствие нарушения окисной пленки.

Исследования показывают, что появление микрогальванопар не является первопричиной коррозионного процесса, а только служит одним из возможных путей его возникновения. Истинной причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металла в определенных условиях. Образование и работа микроэлемента является лишь наиболее энергетически выгодным путем для перехода системы из термодинамически неустойчивого состояния в устойчивое [11].

Метод для количественной оценки защитных свойств системы «металлическая основа – гальваническое покрытие», предложенный Розенфельдом [12, 13], позволяет построить реальную коррозионную диаграмму и рассчитать коррозионные токи микрогальванопар.

В основе метода лежит предположение о том, что электрохимические реакции коррозионного процесса протекают на дне пор, заполненных электролитом в покрытии, отличающемся по потенциалу от основы.

Поскольку омическое падение потенциала в порах не велико, то им можно пренебречь, и поэтому начальные потенциалы электродов коррозионного элемента должны изменяться за счет поляризации появившимся в системе током [14, 15]. При значительных омических потерях в порах система окажется разомкнутой и при любой пористости и толщине покрытия практически будет определяться потенциалом сплава [16].

Таким образом, если определить изменение потенциала во времени для системы «основа – металлическое покрытие» и нанести значение установившегося потенциала на поляризационную кривую для данной системы, то можно однозначно определить суммарный коррозионный ток и характер защиты гальванического покрытия.

Вышеизложенный метод изучения защитных свойств защитных свойств гальванических покрытий был использован для коррозионных испытаний сплава медь–цинк–никель.

### Методика исследований

На стальную основу (сталь 10) наносились гальванические покрытия сплавом толщиной 1, 5, 10, 20 и 50 мкм из тартратного электролита. Потенциалы образцов с покрытиями измерялись компенсационным методом в 0,1 моль-экв/л растворе NaCl (без перемешивания электролита). Электродом сравнения служил каломельный полуэлемент, поэтому образцов пересчитывались на шкалу нормального водородного электрода. Для сравнения в тех же условиях измерялись отдельно потенциалы стальной основы.

Поляризационные кривые снимались в гальваностатическом режиме в 0,1 моль-экв/л растворе хлорида натрия.

Для сравнения коррозионной стойкости образцов, покрытых сплавом медь – цинк – никель исследования проводились на образцах, полученных электролизом на постоянном токе, на периодическом с обратным импульсом ( $I_{пр}/I_{обр} = 6$ ) и на импульсном токе.

На рисунках 4–6 представлены зависимости потенциала основы (кривая 1) и системы «сплав – основа» (кривые 3–6) при различных толщинах гальванического покрытия от времени для указанных форм тока.

Потенциалы стальных электродов, покрытых сплавом, в значительной мере зависят от толщины покрытия, указывают на эффективную работу биметаллических покрытий. Чем меньше толщина покрытия, тем больше потенциал электрода приближается к потенциалу железа. Наиболее заметное изменение потенциала системы «сплав – основа» происходит в течение первого часа коррозионных испытаний; при дальнейшем увеличении времени выдержки образцов с покрытием в среде хлорида натрия изменение потенциала системы во времени становится менее значительными.

Для определения токов коррозионных элементов и характера защиты покрытия на поляризационную кривую были нанесены стационарные потенциалы системы «сплав – покрытие» для различных толщин покрытий, полученных при использовании данных форм

тока. Сплав был получен из электролита состава, г/л:  $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – 42,  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  – 25,  $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  – 10,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$  – 250,  $\text{NaOH}$  – 40,  $\text{pH} = 13 - 13,5$ ; температура  $50^\circ\text{C}$ ;  $I_{\text{ср}} = I_{\text{пост}} = 5 \text{ A/дм}^2$ .

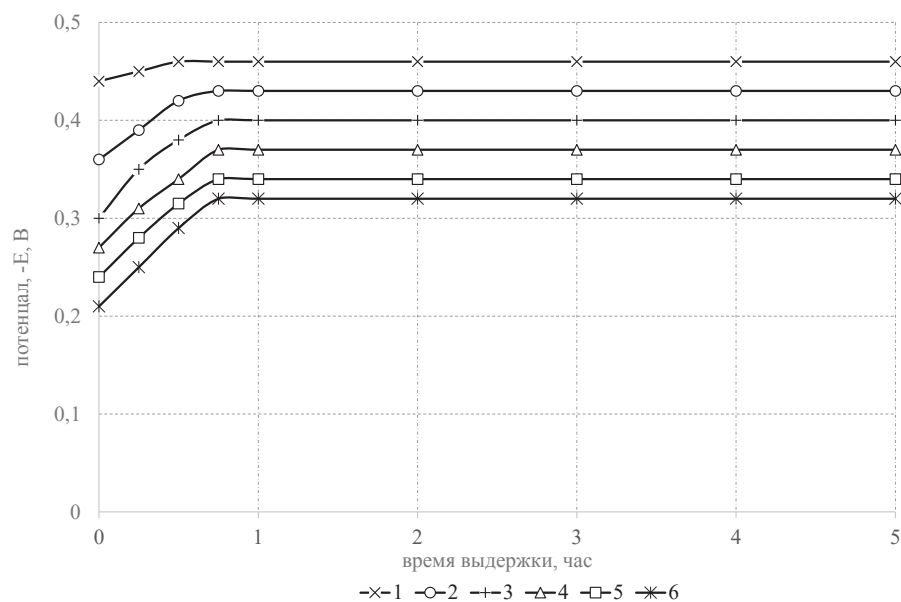


Рис. 4. Изменение во времени потенциалов двухэлектродной системы, включающей гальванические покрытия, в растворе 0,1 моль-экв/л  $\text{NaCl}$ , при температуре  $25^\circ\text{C}$ :  
1 – сталь; 2–6 – сплав медь – цинк – никель толщиной соответственно 1, 5, 10, 20, 50 мкм, полученный на постоянном токе

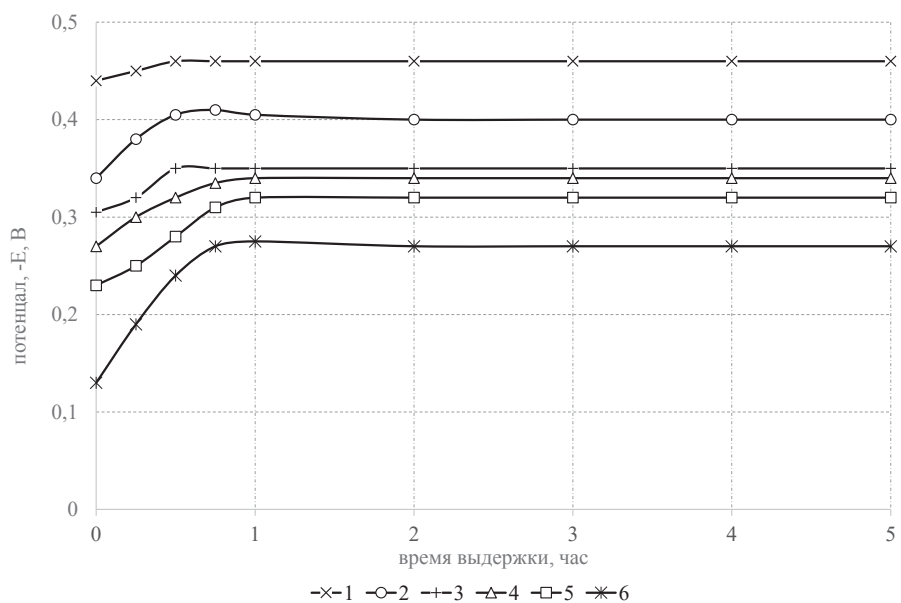


Рис. 5. Изменение во времени потенциалов двухэлектродной системы, включающей гальванические покрытия, в растворе 0,1 моль-экв/л  $\text{NaCl}$ , при температуре  $25^\circ\text{C}$ :  
1 – сталь; 2–6 – сплав медь – цинк – никель толщиной соответственно 1, 5, 10, 20, 50 мкм, полученный на периодическом токе с обратным импульсом при  $I_{\text{пр}}/I_{\text{обр}} = 6$

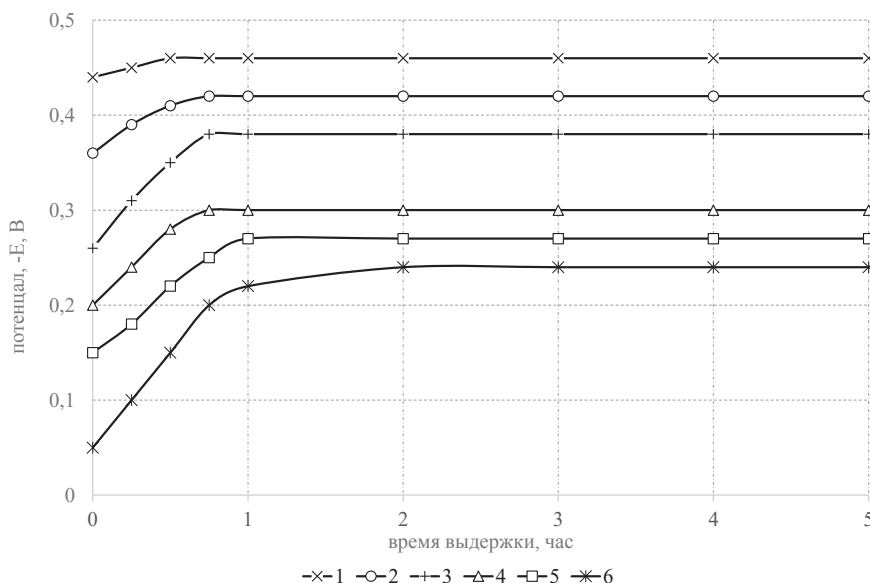


Рис. 6. Изменение во времени потенциалов двухэлектродной системы, включающей гальванические покрытия, в растворе 0.1 моль-экв/л NaCl, при температуре 25 °C:  
1 – сталь; 2–6 – сплав медь – цинк – никель толщиной соответственно 1, 5, 10, 20, 50 мкм, полученный на импульсном токе

Установлено, что электролитическое покрытие сплавом медь – цинк – никель ведет себя по отношению к железу как катодное покрытие, так как при различных толщинах покрытия, так как при различных толщинах покрытия, полученных на используемых формах тока потенциал системы «основа – сплав» электроположительнее, чем потенциал чистого железа.

Экспериментальные данные, характеризующие зависимость тока коррозионных элементов от толщины покрытия для различных форм тока, приведены в таблице.

Данные таблицы показывают, что увеличение толщины покрытия снижает коррозионный ток, то есть увеличивает его защитные свойства, а использование нестационарных режимов электролиза позволяет получать сплав, обладающий более высокими защитными свойствами по сравнению с использованием постоянного тока. Это объясняется тем, что осадки сплава, полученные на периодическом токе, имеют более мелкозернистую структуру, а увеличение толщины покрытия делает осадки менее пористыми.

Влияние форм тока и его параметров на защитные свойства сплава медь–цинк–никель

| Форма тока                                                  | Толщина покрытия, мкм | Коррозионный ток, мкм/см <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| Постоянный ток                                              | 1                     | 27                                    |
|                                                             | 5                     | 23                                    |
|                                                             | 10                    | 20                                    |
|                                                             | 20                    | 9                                     |
|                                                             | 50                    | 5                                     |
| Периодический с обратным импульсом ( $I_{пр}/I_{обр} = 6$ ) | 1                     | 23,5                                  |
|                                                             | 5                     | 18,5                                  |
|                                                             | 10                    | 16                                    |
|                                                             | 20                    | 5                                     |
|                                                             | 50                    | 3                                     |
| Импульсный ( $f = 50$ Гц, $t = 10^{-3}$ с)                  | 1                     | 23                                    |
|                                                             | 5                     | 14                                    |
|                                                             | 10                    | 3                                     |
|                                                             | 20                    | 3                                     |
|                                                             | 30                    | 1                                     |

### Выводы

1. Изучены анодные процессы при электроосаждении сплава медь – никель – цинк из тарtratного электролита. Установлено, что наибольшая анодная поляризация наблюдается у никелевого электрода, который на постоянном токе ведет себя как нерастворимый анод, а наименьшая – у медного электрода, анодный выход меди по току близок к 100 %.

2. Показано, что увеличение толщины покрытия снижает коррозионный ток, что приводит к увеличению защитных свойств сплава.

3. Изучены защитные свойства сплава медь – никель – цинк. Установлено, что при использовании периодического тока защитные свойства покрытий выше, чем при использовании постоянного тока.

4. Осадки сплавом медь – никель – цинк, полученные как на постоянном, так и на указанных выше формах и параметрах периодического тока имеют мелкозернистую структуру.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вячеславов, П. М. Электролитическое осаждение сплавов / П. М. Вячеславов. – Л.: Машиностроение, 1977. – 96 с.
2. Ясевич, В. И. Исследование электроосаждения медно-никелевого покрытия на контакт-деталях герконов / В. И. Ясевич, С. М. Карабанов, О. Г. Локштанова, Л. В. Шишкина // Вестник РГРТУ, 2008. – № 3. – С. 89–92.
3. Гаевская, Т. В. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов / Т. В. Гаевская, Л. С. Цыбульская, Т. В. Бык // Химические проблемы создания новых материалов и технологий : сб. ст. – Минск, 2003. – Вып. 2. – С. 100–110.
4. Севостьянов, Н. В. Кинетика электродных процессов осаждения медно-никелевых сплавов из сульфосалицилатно-аммиачного электролита / Н. В. Севостьянов, С. Н. Виноградов // Теоретическая и экспериментальная химия жидкостных систем. – Иваново, 2009. – С. 117–119.
5. Gamborg, Yu. D., Zangari, G. Theory and practice of metal electrodeposition. – New York: Springer, 2011. DOI: 10.1007/978-1-4419-9669-5.
6. Гусев, М. С. Кинетические закономерности электроосаждения сплавов и композиционных электрохимических покрытий на основе цинка, полученных из малоцентрированных кислых электролитов: дис. ... канд. хим. наук / Гусев М. С. – Саратов : Сарат. гос. техн. ун-т, 2008. – 149 с.
7. Наливайко, Е. В. Закономерности электрохимического соосаждения цинка и никеля в сплав в хлораммонийных электролитах и технологические рекомендации: дис. ... канд. техн. наук / Наливайко Е. В. – Новочеркасск, 2012. – 170 с.
8. Патент SU №4846387/26, 03.07.1990. Способ электроосаждения сплава медь-никель // Патент СССР №1756384, 23.08.1992. Бюл. № 31 / Качурина О. М, Втюрин А. П., Петряев С. В.
9. Bradley, P., Roy, S., Landolt, D. Pulse Plating of Copper-Nickel Alloys from a Sulfamate Solution. // J. of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1996, Vol.92. – P. 4015-4019.
10. Кудрявцев, Н. Т. Электролитическое покрытие сплавом цинк-никель для защиты стальных изделий от коррозии / Н. Т. Кудрявцев, К. М. Тюнина, С. М. Фигнер // Журнал прикладной химии. – 1962. – № 5. – С. 1035–1043.
11. Гамбург, Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М. : Янус-К, 1997. – 296 с.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справ. : в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 2001. – Т. 1, кн. I. – 872 с.
13. Rode, S., Henninot, C., Matlosz, M. Complexation Chemistrie in Nickel and Copper Nickel alloy Plating from Citrate Baths // J. of The Electrochemical Society. – 2005. Vol.152. – P. 248-254.
14. Григорян, Н. С. Взаимное влияние компонентов в процессе электроосаждения сплава цинк-никель / Н. С. Григорян // Защита металлов. – 1989. – № 2. – С. 288–290.
15. Озеров, А. М. Нестационарный электролиз / А. М. Озеров, А. К. Кривцов, В. А. Хамаев, В. Т. Фомичев, В. В. Саманов, И. Н. Свердлин. – Волгоград : Нижне-Волжское книжное изд-во, 1972. – 159 с.
16. Березин, Н. Б. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений / Н. Б. Березин, Н. В. Гудин. – Казань : КГТУ, 2006. – 276 с.
17. Власов, Д. Ю. Обеспечение эксплуатационных свойств покрытий цинком, никелем и сплавом цинк-никель с использованием потенциостатического импульсного электролиза: дис. . канд. техн. наук / Власов, Д. Ю. – Пенза : Пенз. гос. ун-т, 2014. – 201 с.