

УДК 544.6.018.4: 620.193

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-6-301-86-94

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

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ СПЛАВА МЕДЬ – ЦИНК – НИКЕЛЬ**

Волгоградский государственный технический университет

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

Изучена структура электролитического осадка медь – цинк – никель. Исследовано влияние различных форм токов на процесс электроосаждения и свойства (твердость, внутренние напряжения) гальванических осадков медь – цинк – никель. Проведена оценка коррозионной стойкости полученных гальванических покрытий.

Ключевые слова: медь, цинк, никель, состав электролита, нестационарный электролиз, электроосаждение, твердость, внутренние напряжения, коррозионная стойкость

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

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

STRUCTURE AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF ELECTROLYTIC DEPOSITS OF COPPER – ZINC – NICKEL ALLOY

Volgograd State Technical University

The structure of copper – zinc – nickel electrolytic deposit was studied. The influence of different forms of currents on the process of electrodeposition and properties (hardness, internal stresses) of copper – zinc – nickel galvanic deposits was investigated. The corrosion resistance of the obtained galvanic coatings was assessed.

Keywords: copper, zinc, nickel, electrolyte composition, non-stationary electrolysis, electrodeposition, hardness, internal stresses, corrosion resistance

Введение

Физико-механические свойства электролитических металлов и сплавов (внутренние напряжения, твердость, прочность сцепления, пористость и т. д.) являются очень важной характеристикой качества покрытия, так как они определяют способность его противостоять внешним воздействиям и возможность применения в той или иной области техники [1].

Физико-механические свойства электролитических осадков могут значительно изменяться в зависимости от условий их электроосаждения, в частности, от природы и состава электролита, режима электролиза. Электролитический способ позволяет получать металлические покрытия с очень разнообразными, заранее заданными свойствами [2].

Развитие и совершенствование процесса электроосаждения металлов из водных растворов солей, а также их интенсификация идет по разным направлениям, в зависимости от специфики требований, предъявляемых к свойствам получаемых осадков [3].

Для получения электролитических осадков различных сплавов удобно было бы использовать технологические процессы, при которых электролиз проводился бы с простым составом электролита, а изменение свойств катодных осадков осуществлялось изменением электрического режима питания ванны. Использование нестационарных электрических режимов открывает такую возможность.

Применение периодически изменяющегося тока оказывает существенное влияние на электродный процесс. В этом случае по сравнению с электролизом на постоянном токе нарушается обычный ход и образование и рост кристаллов происходит при периодическом перераспределении центров кристаллизации и росте граней кристалла, что может приводить к изменению структуры катодного отложения и его свойств [4, 5].

Периодические изменения потенциала электрода, а следовательно, и заряда поверхности

может влиять на адсорбционные и поверхностные явления, что отражается на кинетике разряда ионов.

В свою очередь, чередование на электроде процессов разряда и ионизации, связанное с колебанием потенциала в процессе электролиза, может приводить к изменению состава катодного отложения в случае сопряженных систем. Поэтому особое значение имеет нестационарность процессов, вызванное периодическим током, которое может происходить, когда на катоде одновременно протекают две или более реакции [6].

Влияние форм тока на структуру и свойства гальванических осадков латуни, легированных никелем

Нами был выполнен фазовый анализ электролитических осадков латуни, легированной никелем. Тройной сплав медь-цинк – никель получали 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 °С.

Рентгенографические исследования структуры осадков сплава проводились с применением метода дифракции рентгеновских лучей. Рентгенограммы снимались на приборе ДРОН-3.

Рентгенограмма металлургического сплава представляет собой ряд твердых растворов и имеет в зависимости от состава фазы α , β , γ , ϵ , η , где α -фаза является твердым раствором цинка в меди, а η -фаза – раствором меди в цинке, а остальные фазы представляют собой твердые растворы, но на основе интерметаллических соединений электронного типа, растворяющие чистые компоненты [7].

Для повышения механических качеств и химической стойкости латуни в нее вводят специальные добавки: алюминий, олово, марганец, никель и др. Из сравнения механических свойств латуни известно, что обрабатываться

могут только α и $(\alpha + \beta)$ -сплавы. Наиболее широкое применение на практике находят сплавы с содержанием цинка до 47 %. Каждый из добавленных специальных элементов сдвигает границу α и $(\alpha + \beta)$ -областей, поэтому при таком содержании цинка, при котором обычно получается α -латунь, в присутствии добавок может появиться $(\alpha + \beta)$ -структура. Однако, использование в качестве легирующей добавки никеля действует в обратном направлении. Если постепенно добавлять никель к $(\alpha + \beta)$ -латуни, то при определенном содержании никеля β исчезает и сплав становится однородной α -латунью [8].

Таким образом, представляется возможность путем изменения параметров периодического тока управлять составом продукта катодной реакции.

На основании вышеизложенного большой интерес представляет изучение влияния на фазовый состав сплава медь–цинк–никель (сплав латуни – многокомпонентный), полученный при использовании постоянного, однополупериодного, периодического с обратным импульсом и импульсного тока третьего компонента, т. е. никеля.

При осаждении сплава медь–цинк–никель при плотностях тока 1, 2 и 5 А/дм² для всех используемых форм и параметров тока (рис. 1) установлено, что сплав представляет собой неупорядоченный твердый раствор цинка в меди. На дифрактограмме обнаружено значительное размытие рефлексов твердого раствора, обусловленное малыми размерами блоков мозаики и значительными микроискажениями решетки твердого раствора [9].

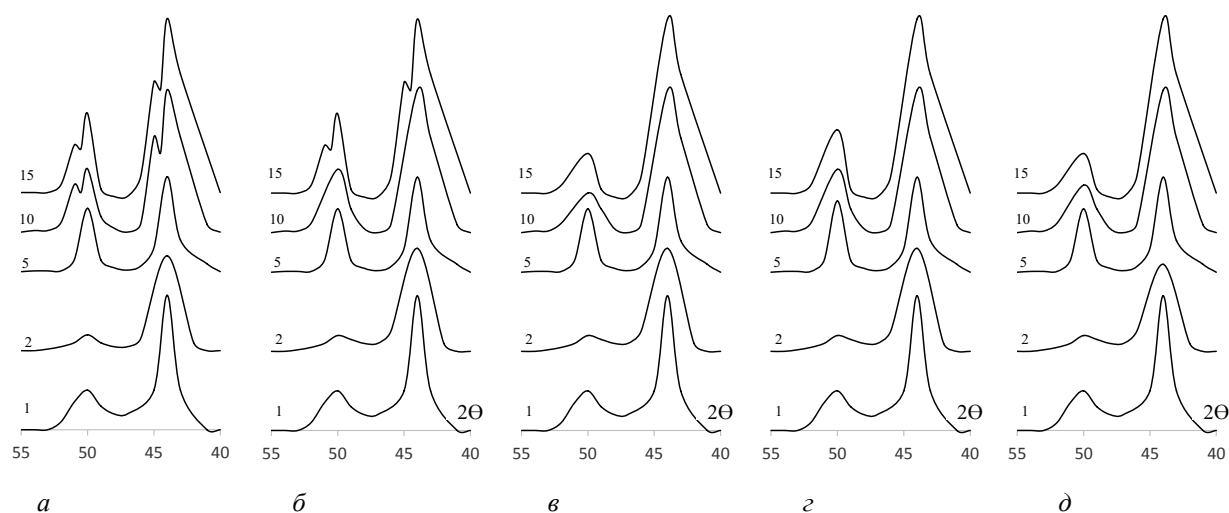


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм сплава медь – цинк – никель, полученного при плотностях тока, указанных числами у кривых (1, 2, 5, 10, 15 А/дм²):
а – на постоянном токе; б – на однополупериодном токе; в, г – на периодическом токе с обратным импульсом с $I_m^{np}/I_m^{обp}$ соответственно равным 6 и 2; д – на импульсном токе с $\nu = 50$ Гц, $\tau = 10^{-3}$ с

На больших скоростях осаждения сплава (10 и 15 А/дм²) на постоянном и однополупериодном токе образуется система двух твердых растворов с параметрами кристаллической решетки, равными 3,69 и 3,63 Å. Следует отметить, что при электроосаждении сплава на периодическом токе с обратным импульсом и на импульсном токе однородный твердый раствор образуется во всем интервале используемых плотностей тока, причем при $I_m^{np}/I_m^{обp} = 6$ осадки сплава заметно текстурированы.

Таким образом, на основании рентгенофазового анализа электролитического сплава медь–цинк–никель, полученного из тартратно-

го электролита, установлено, что осаждение сплава постоянным и однополупериодным током не позволяет получить однородный твердый раствор цинка в меди во всем интервале используемых плотностей тока. Применение же периодического тока с обратным импульсом и импульсного тока дает возможность получать однородный раствор.

Микротвердость и микроструктура сплава медь – цинк – никель

Твердость гальванических покрытий находится в самой тесной связи со структурой электролитических осадков, которая в свою очередь

зависит от условий электролиза (состава электролита, температуры электролита, плотности тока и т. д.) [10].

Известно также, что по абсолютному значению твердость электролитических сплавов несколько больше, чем у соответствующих металлургических сплавов. Это можно объяснить различной величиной зерна. У электролитических сплавов размер кристаллов значительно меньше, чем у металлургических, что связано с включением в них водорода и различных примесей, которые вызывают искажение кристаллической решетки [11, 12].

Использование для электроосаждения металлов и сплавов нестационарных электрических режимов оказывает влияние на твердость

электролитических осадков. Влияние периодического тока связывают с характером анодного процесса [13]. В тех случаях, когда анодный цикл способствует включению посторонних частиц в осадок, происходит увеличение твердости, а когда количество включений уменьшается – твердость снижается.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по изучению зависимости микротвердости осадков сплава медь–цинк–никель от плотности тока при использовании постоянного, однополупериодного, периодического с обратным импульсом и импульсного тока, которые показывают, что с увеличением плотности тока твердость сплава увеличивается для всех используемых форм тока.

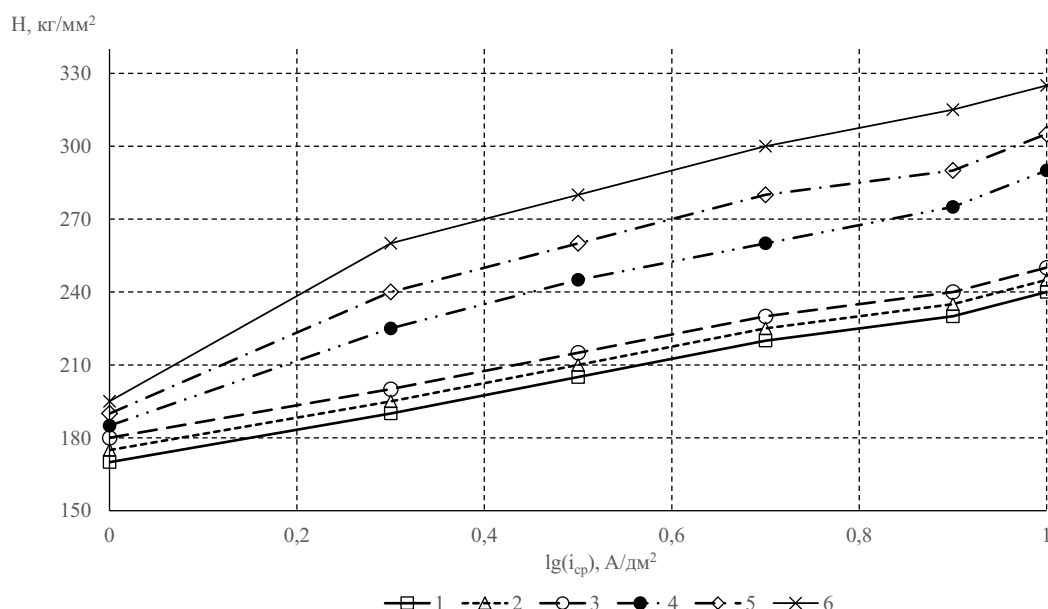


Рис. 2. Зависимость микротвердости (H , кг/мм²) осадков сплава медь – цинк – никель от плотности тока ($\lg i_{кр}$; $i_{кр}$ в А/дм²), полученных:
1 – на постоянном токе; 2 – на однополупериодном пульсирующем токе; 3, 4, 5 – на периодическом токе с обратным импульсом с I_m^{np}/I_m^{op} соответственно равным 10, 6, 2; 6 – на импульсном токе с $\nu = 50$ Гц, $\tau = 10^{-3}$ с

Однако твердость электролитических осадков, полученных на периодическом токе, выше, чем у осадков, полученных на постоянном токе (при всех прочих одинаковых условиях). Так при одних и тех же средних за период плотностях тока, чем больше амплитудная плотность тока во время прямого импульса, тем выше твердость осадков сплава. Подобная зависимость объясняется тем, что с ростом амплитудной плотности тока в сплаве увеличивается содержание никеля, а также увеличением катодной поляризации при электроосаждении сплава, а следовательно, и уменьшением размеров кристаллов, что согла-

суется с данными по изучению микроструктуры осадков сплава медь–цинк–никель [9, 14].

Представленные на рис. 3 данные по изучению микроструктуры сплава показывают, что осадки, полученные при плотности 5 А/дм² на постоянном токе имеют более крупнозернистую структуру. Применение при электроосаждении сплава периодического тока позволяет получать осадки менее шероховатые, более мелкокристаллические и практически беспористые. Структура осадка из кристаллической переходит в рентгеноаморфную, текстурная ориентация нарушается.

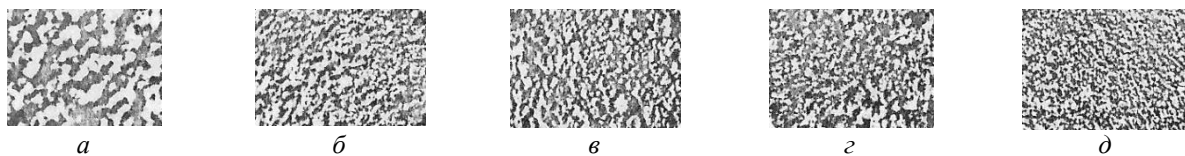


Рис. 3. Микроструктура осадков сплава медь – цинк – никель, полученных при $i_{cp} = i_{пост} = 5 \text{ A/дм}^2$:
 а – на постоянном токе; б – на однополупериодном пульсирующем токе; в, г – на периодическом токе с обратным импульсом с $I_m^{np}/I_m^{обp}$ соответственно равным 6 и 2; д – на импульсном токе с $\nu = 50 \text{ Гц}$, $\tau = 10^{-3} \text{ с}$

Таким образом, применение при электроосаждении сплава периодического тока позволяет воздействовать на процесс электрокристаллизации осадка сплава медь–цинк–никель, а через него на механические и эксплуатационные характеристики покрытия.

Внутренние напряжения электролитических осадков сплава медь – цинк – никель

Под внутренними напряжениями, которые оказывают значительное влияние на качество электролитических покрытий, понимают напряженное состояние осадка (результат различных структурных искажений), выражающееся в сжатости или растянутости осадка по сравнению с нормальным состоянием. Искажение структуры электролитических осадков может возникнуть в результате изменения параметров кристаллической решетки, изменения размера кристаллов, образования химических соединений металла с примесями, находящимися в электролите [15].

Существенное влияние на внутренние напряжения электролитических осадков оказы-

вает используемая при их электроосаждении форма тока.

Так, например, при электроосаждении никеля наблюдается снижение внутренних напряжений в осадках при наложении переменного тока на постоянный [16]. Причем, наибольший эффект снижения внутренних напряжений в никелевых осадках наблюдается при соотношении напряжений переменного и постоянного тока равном шести.

При изучении внутренних напряжений в осадках меди при электролизе реверсированным током установлено, что при напряжениях растяжения реверсированный ток увеличивает внутренние напряжения, а при напряжениях сжатия уменьшает их по сравнению с электролизом на постоянном токе [17].

В работе были измерены внутренние напряжения осадков сплава медь-цинк-никель методом деформации гибкого катода при плотности тока 5 A/дм^2 . Установлено, что электролитических осадков сплава характерны внутренние напряжения (рис. 4).

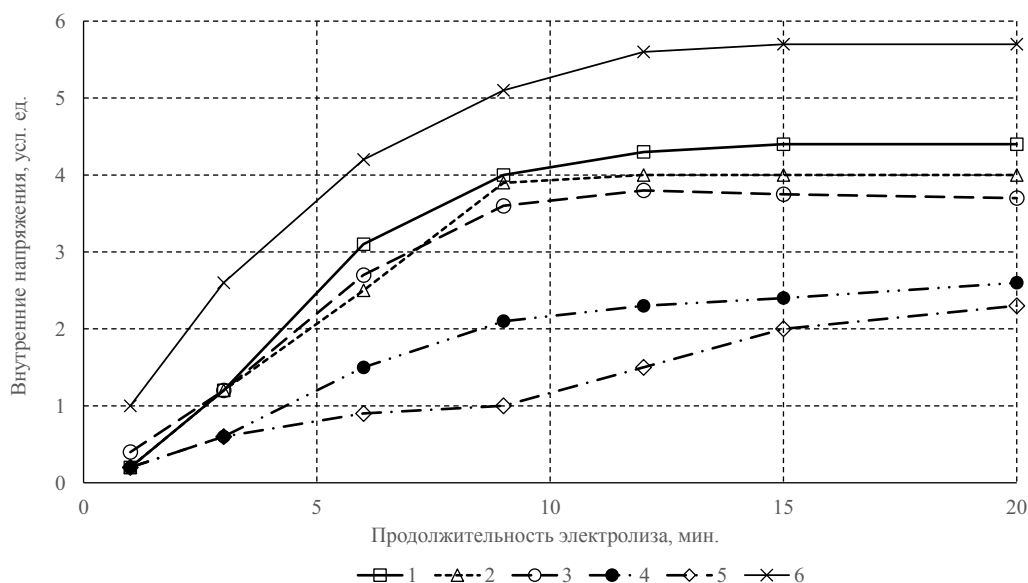


Рис. 4. Зависимость внутренних напряжений осадков сплава медь – цинк – никель от продолжительности электролиза при $i_{cp} = i_{пост} = 5 \text{ A/дм}^2$, полученных:

1 – на постоянном токе; 2 – на однополупериодном пульсирующем токе; 3, 4, 5 – на периодическом токе с обратным импульсом с $I_m^{np}/I_m^{обp}$ соответственно равным 10, 6, 2; 6 – на импульсном токе с $\nu = 50 \text{ Гц}$, $\tau = 10^{-3} \text{ с}$

Использование при электролизе однополупериодного и периодического тока с обратным импульсом приводит к снижению внутренних напряжений в сплаве по сравнению с электролизом на постоянном токе (кривая 1 в сравнении с кривыми 2–4), причем с уменьшением соотношения прямого и обратного импульсов происходит уменьшение внутренних напряжений в осадках сплава. Наибольшие внутренние напряжения наблюдаются у покрытий, полученных на импульсном токе (кривая 5), что вероятно связано со значительно большим содержанием в сплаве никеля по сравнению с использованием для электролиза других форм тока. Известно, что электролитические осадки никеля обладают большими внутренними напряжениями [16].

Коррозионные испытания сплава медь – цинк – никель

Для изучения защитных свойств гальванического сплава медь–цинк–никель были замечены изменения потенциала во времени для системы «основа – металлическое покрытие», что позволяет определять суммарный коррозионный ток и характер защиты гальванического покрытия [18].

Методика исследования

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 хлорида натрия. Образцы выдерживались без тока 10 минут, а при каждой плотности тока 5 минут.

Для сравнения коррозионной стойкости образцов, покрытых сплавом медь–цинк–никель, исследования проводились на образцах, полученных на постоянном токе, на периодическом с обратным импульсом (при $I^{np}/I^{obr} = 6$) и на импульсном токе.

На рис. 5–7 представлены зависимости потенциала основы (кривая 1) и системы «сплав – основа» (кривые 2–6) при различных толщинах гальванического покрытия от времени для указанных выше форм тока.

Наиболее заметное изменение потенциала системы «сплав – основа» происходит в течение первого часа коррозионных испытаний; при дальнейшем увеличении времени выдержки образцов с покрытием в растворе хлорида натрия изменение потенциала системы во времени становится менее значительным.

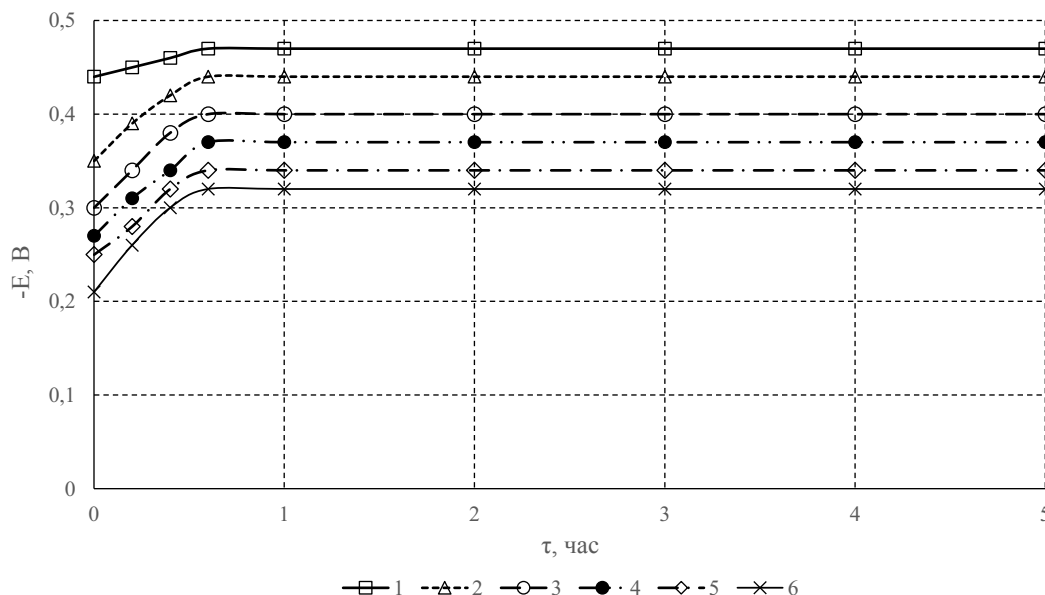


Рис. 5. Изменение потенциалов двухэлектродной системы во времени при температуре 25 °С, включающей гальванические покрытия, в растворе NaCl 0.1 моль-экв./л:
1 – сталь; 2–6 – сплав медь – цинк – никель, полученный на постоянном токе толщиной соответственно 1, 5, 10, 20, 50 мкм

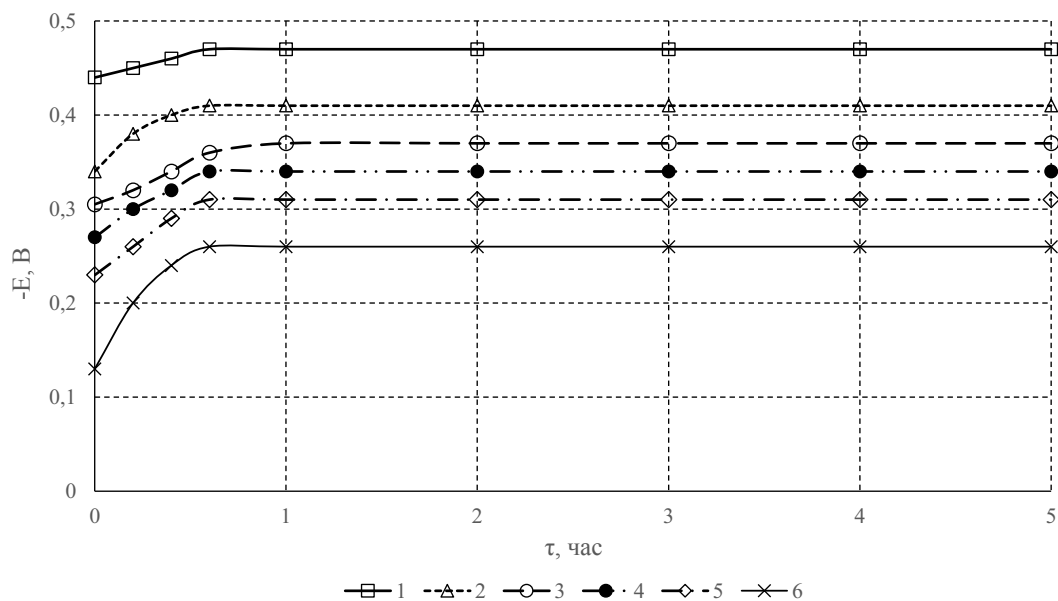


Рис. 6. Изменение потенциалов двухэлектродной системы во времени при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, включающей гальванические покрытия, в растворе NaCl 0.1 моль-экв./л. :
 1 – сталь; 2–6 – сплав медь – цинк – никель, полученный на периодическом токе с обратным импульсом с $I_{\text{м}}^{\text{пр}}/I_{\text{м}}^{\text{обр}} = 6$, толщиной соответственно 1, 5, 10, 20, $50\text{ }\mu\text{м}$

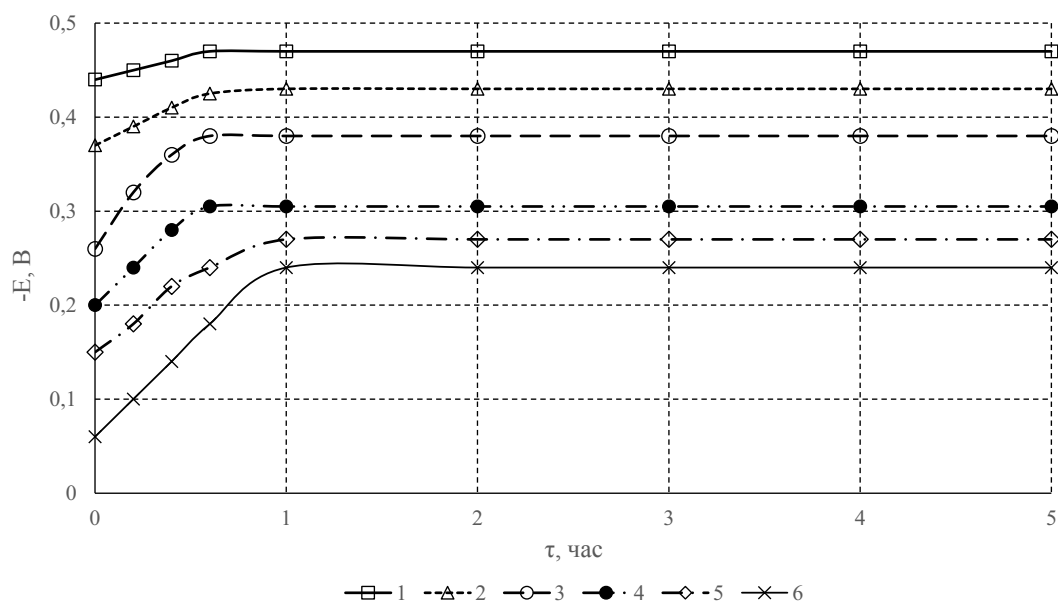


Рис. 7. Изменение потенциалов двухэлектродной системы во времени при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, включающей гальванические покрытия, в растворе NaCl 0.1 моль-экв./л. :
 1 – сталь; 2–6 – сплав медь – цинк – никель, полученный на импульсном токе толщиной соответственно 1, 5, 10, 20, $50\text{ }\mu\text{м}$

Влияние форм тока и его параметров на защитные свойства сплава медь – цинк – никель, полученного из электролита, состава, г/л:
42 – $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 25 – $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, 10 – $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, 250 – $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$, 40 – NaOH ;
при $\text{pH} = 13\text{--}13,5$, температуре 50°C , $i_{\text{кр}} = i_{\text{пост}} = 5 \text{ А/дм}^2$

Форма тока	Толщина покрытия	Коррозионный ток, мкА/см^2
постоянный	1	27
	5	22
	10	20
	20	9
	50	5
периодический с обратным импульсом с $I_{\text{м}}^{\text{пр}}/I_{\text{м}}^{\text{обр}} = 6$	1	23,5
	5	18,5
	10	16
	20	5
	50	3
импульсный ($\nu = 50 \text{ Гц}$, $\tau = 10^{-3} \text{ с}$)	1	23
	5	14
	10	3
	20	2
	50	1

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, т. е. 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.

Выводы

1. Рентгенофазовым анализом установлено, что электролитический сплав медь–цинк–никель, полученный на постоянном и пульсирующем (однополупериодном) токе представляет собой неупорядоченный твердый раствор цинка в меди (α – твердый раствор). Применение периодического тока с обратным импульсом и импульсного тока в интервале плотностей тока $1,0 - 10 \text{ А/дм}^2$ позволяет получать однородный α – твердый раствор сплава.

2. Установлено, что при всех прочих одинаковых условиях твердость электролитических осадков, полученных на периодическом токе выше, чем у осадков, полученных на постоянном токе. Чем больше амплитудная плотность

тока (при одной и той же средней за период плотности тока), тем выше твердость сплава. Осадки сплава, полученные при электролизе как постоянным, так и периодическим током, практически беспористы и обладают хорошим сцеплением с основой.

3. Для электролитического сплава медь–цинк–никель характерны внутренние напряжения сжатия, которые в случае использования однополупериодного и периодического тока с обратным импульсом меньше, а в случае электролиза на импульсном токе больше, чем при электроосаждении сплава на постоянном токе.

4. Установлено, что использование для электроосаждения сплава периодического тока позволяет получать покрытия, обладающие более высокими защитными свойствами по сравнению с использованием постоянного тока.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вячеславов, П. М. Электролитическое осаждение сплавов / П. М. Вячеславов. – Л. : Машиностроение, 1986. – 112 с.
2. Рачинская, В. С. Исследования в области электроосаждения металлов / В. С. Рачинская, Н. А. Бучене, Ю. Ю. Матулис // Материалы 11 республиканской конференции по электрохимии. – Литовская ССР, Вильнюс, 1971. – С. 51.
3. Ваграмян, А. Т. Методы исследования электроосаждения металлов / А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева. – М. : АН СССР, 1960. – 448 с.
4. 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.

5. 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.
6. Пурин, Б. А. Электроосаждение металлов из пирофосфатных электролитов / Б. А. Пурин. – Рига : Зинатне, 1975. – 196 с.
7. Гамбург, Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю. Д. Гамбург. – М. : Янус-К, 1997. – 296 с.
8. Hanwei Hey, Shoya Jia. Direkt Elektrodeposition of Cu-Ni-W Alloys for the Liners for Shaped Charges // J. Mater. Sci. Technol. - 2010. - V. 26. №5, P. 429-432.
9. 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.
10. Севастьянов, Н. В. Электроосаждение и физико-механические свойства сплава медь–никель из сульфосалицилатно-аммиачного электролита / Н. В. Севастьянов // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Машиностроение. – 2015. – № 6. – С. 112–120.
11. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ. : в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 2001. – Т. 1, кн. 1. – 872 с.
12. Hanwei Hey, Shoya Jia. Direkt Elektrodeposition of Cu-Ni-W Alloys for the Liners for Shaped Charges // J. Mater. Sci. Technol. - 2010. - V. 26, №5. - P. 429-432.
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. Никифорова, Е. Ю. Закономерности электрохимического поведения металлов при наложении переменного тока / Е. Ю. Никифорова, А. Б. Климик // Вестник Тамбовского государственного технического университета, 2009. – Т. 15, № 3. – С. 604–613.
15. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений : монография / Н. Б. Березин [и др.]. – Казань : Казанский государственный технологический университет, 2006. – 282 с.
16. Кутыгин, Е. Н. Расчет внутренних напряжений электролитических осадков / Е. Н. Кутыгин, В. А. Зыбин, В. Т. Фомичев // Защита металлов. – 1982. – Т. 18, № 4. – С. 661–664.
17. Ковенский, И. М. О природе внутренних напряжений в электролитических осадках / И. М. Ковенский, В. В. Поветкин // Журн. прикл. химии. –1989. – № 1. – С. 1283–1290.
18. Власов, Д. Ю. Обеспечение эксплуатационных свойств покрытий цинком, никелем и сплавом цинк–никель с использованием потенциостатического импульсного электролиза : дис. канд. техн. наук / Д. Ю. Власов. – Пенза : Пенз. гос. ун-т, 2014. – 201 с.