

Электрохимическое легирование цинковых покрытий из водных растворов гетероядерных соединений

© Берёзин^{1*} Николай Борисович, Иванова² Валентина Юрьевна, Межевич¹ Жанна Витальевна, Тухбатуллин¹ Аяз Ильфатович

¹ Кафедра технологии неорганических веществ и материалов. Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68.

г. Казань, 420015. Россия. Тел.: +7 917 251 0665. E-mail: berezintep@yandex.ru

² Кафедра неорганической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова. Казанский федеральный университет. ул. Кремлевская, 29/1. г. Казань, 420111. Россия.

Тел.: +7 906 138 9439. E-mail: Valentina.Ivanova@kpfu.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: комплексные гетероядерные соединения, цинк(II), никель(II), кобальт(II), глицин, рН-метрическое титрование, программа CPESSP, легирование, коррозионная стойкость покрытий.

Аннотация

Исследование посвящено электрохимическому легированию цинковых покрытий соединениями никеля и кобальта из глицинатных растворов. В работе приведены данные по комплексообразованию в системе цинк(II) – никель(II) – кобальт(II) – глицин–вода, электрохимическому легированию цинковых покрытий никелем и кобальтом, а также коррозионные исследования.

Экспериментальные данные получены при 25 °С. Для измерения рН использовали прибор HI 2215 pH/ORP Meter. Для установления состава комплексов применяли рН-метрическое титрование. Константы образования комплексов и их доли накопления рассчитывались по программе CPESSP.

Установлены составы гетероядерных соединений $[\text{NiCoZn}(\text{OH})_4\text{Gly}_6]^{4-}$, $[\text{NiCoZn}(\text{OH})_4\text{Gly}_3]^{-}$, $\text{NiCoZn}(\text{OH})_3\text{Gly}_3$, $[\text{NiCoZn}(\text{OH})_2\text{Gly}_3]^{+}$, $[\text{NiCoZnGly}_3]^{3+}$, $[\text{NiCoZn}(\text{HGly})\text{Gly}_2]^{4+}$, доли их накопления и константы образования. Увеличение доли накопления гетероядерных соединений происходит при рН 5.5 и выше.

Элементный состав цинковых покрытий, легированных никелем и кобальтом, определен методом рентгено-флуоресцентного анализа. Измерения проведены на анализаторе X-STRATA 980. Установлено, что при плотностях тока 1-5 А/дм² содержание никеля составляет 2.5-3.5%, а кобальта 0.5-3.0%.

Коррозионные испытания, проведены в водном растворе 3% хлорида натрия. Установленные массовый и глубинный показатели для легированных покрытий имеют в два раза более низкие значения по сравнению с цинковыми покрытиями, полученными из сульфатного электролита ГОСТ 9.305-84.

В работе высказаны некоторые соображения об электрохимической реакционной способности гетероядерных комплексов. В частности, отмечено, что электрохимическое восстановление более электроотрицательных металлов, в случае их нахождения в гетероядерном комплексе, должно происходить с меньшей энергией активации. Так при образовании гетероядерных соединений в связывающую орбиталь больший вклад вносит орбиталь более отрицательного металла, а в разрыхляющую – менее отрицательного. Следовательно, такое заполнение электронами орбиталей должно способствовать электрохимическому восстановлению более отрицательного металла, точнее его иона в комплексном соединении.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Берёзин Н.Б., Иванова В.Ю., Межевич Ж.В., Тухбатуллин А.И. Электрохимическое легирование цинковых покрытий из водных растворов гетероядерных соединений. *Бутлеровские сообщения*. 2025. Т.84. №12. С.36-42. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-36

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Берёзин Н.Б., Иванова В.Ю., Межевич Ж.В., Тухбатуллин А.И. Электрохимическое легирование цинковых покрытий из водных растворов гетероядерных соединений. *Бутлеровские сообщения А*. 2025. Т.11. №4. Id.14. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-36/ROI-jbc-RA/25-11-4-14

The output for citing the English online version of the article:

Nikolay B. Berezin, Valentina Yu. Ivanova, Zhanna V. Mezhevich, Ayaz I. Tukhbatullin. Electrochemical alloying of zinc coatings from aqueous solutions of heteronuclear compounds. *Butlerov Communications A*. 2025. Vol.11. No.4. Id.14. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-36/ROI-jbc-A/25-11-4-14

Литература

- [1] N.B. Berezin, Zh.V. Mezhevich. Some issues of theory and practice of stress-corrosion damage of pipe steels. *Butlerov Communications B.* **2025**. Vol.10. №2. P.55-62. Id.5. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-82-4-55/ROI-jbc-B/25-10-2-5.
- [2] Березин Н.Б., Березина Т.Н. Общие закономерности катодного восстановления комплексов металлов и их анодного формирования. *Бутлеровские сообщения*. **2009**. Т.17. №6. С.1-12. ROI: jbc-01/9-17-6-1. [N.B. Berezin, T.N. Berezina. General patterns of cathodic reduction of metal complexes and their anodic formation. *Butlerov Communications*. **2009**. Vol.17. No.6. P.1-12. ROI: jbc-01/9-17-6-1. (Russian)]
- [3] N.B. Berezin, Zh.V. Mezhevich. Surface engineering and applied. *Electrochemistry*. **2018**. Vol.54. No.3. P.247-254.
- [4] Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов в растворе. Под ред. А.Н. Ермакова. *Москва: Изд. Мир*. **1971**. 592с. [F. Basolo, R. Pearson. Mechanisms of inorganic reactions. The study of complexes in solution. Edited by A.N. Ermakov. *Moscow: Publishing House of the World*. **1971**. 592p. (Russian)]
- [5] Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. *Москва: Химия*. **1979**. 352с. [N.T. Kudryavtsev. Electrolytic coatings with metals. *Moscow: Chemistry*. **1979**. 352p. (Russian)]
- [6] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику: Учеб. Пособие. 2-е изд. *Москва: Высшая школа*. **1983**. 400с. [B.B. Damaskin, O.A. Petri. Introduction to electrochemical kinetics: Student Manual. 2nd ed. *Moscow: High School*. **1983**. 400p. (Russian)]
- [7] Березин Н.Б., Межевич Ж.В. Электроосаждение металлов из водных растворов комплексных соединений. Монография. *Казань: Изд-во КНИТУ*. **2015**. 168с. [N.B. Berezin, Zh.V. Mezhevich. Electrodeposition of metals from aqueous solutions of complex compounds. The monograph. *Kazan: KNITU*. **2015**. 168p. (Russian)]
- [8] Ченцова Е.В., Почкина С.Ю., Соловьева Н.Д., Лопухова М.И. Кинетика электроосаждения сплава цинк-никель из сульфатно-глицинатного электролита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **2019**. Т.62. Вып. 4. С.128-134. [E.V. Chentsova, S.Yu. Pochkina, N.D. Solovyova, M.I. Lopukhova. Kinetics of electrodeposition of zinc-nickel alloy from sulfate-glycine electrolyte. *News of Universities. Chemistry and Chemical Technology*. **2019**. Vol.62. No.4. P.128-134. (Russian)]
- [9] Yu-S. Wang, Po-Yu. Chen. Electrochemical study and electro-deposition of Zn-Ni alloys in an imide-type hydrophobic room-temperature ionic liquid: feasibility of using metal chlorides as the metal sources. *J. Electrochem. Soc.* **2018**. Vol.165. No.2. P.76-82. DOI: 10.1149/2.1181802jes.
- [10] Догадкина Е.В., Румянцева К.Е., Шеханов Р.Ф., Семенов А.О. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **2011**. Т.54. Вып.1. С.93-95. [E.V. Guadkina, K.E. Rumyantseva, R.F. Shekhanov, A.O. Semenov. Electrodeposition of zinc-nickel alloys. *News of Universities. Chemistry and Chemical Technology*. **2011**. Vol.54. No.1. P.93-95. (Russian)]
- [11] Ченцова Е.В., Почкина С.Ю., Соловьева Н.Д., Лопухова М.И. Кинетика электроосаждения сплава цинк-никель из сульфатно-глицинатного электролита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **2019**. Т.62. Вып.4. С.128-134. [E.V. Chentsova, S.Yu. Pochkina, N.D. Solovyova, M.I. Lopukhova. Kinetics of electrodeposition of zinc-nickel alloy from sulfate-glycinate electrolyte. *News of Universities. Chemistry and Chemical Technology*. **2019**. Vol.62. No.4. P.128-134. (Russian)]
- [12] Поветкин В.В., Макарова Л.Н. Фазовый состав и свойства сплавов цинк-никель из трилонатных растворов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. **2011**. Т.54. Вып.3. С.72-74. [Povetkin V.V., Makarova L.N. Phase composition and properties of zinc-nickel alloys from trilonate solutions. *News of Universities. Chemistry and Chemical Technology*. **2011**. Vol.54. No.3. P.72-74. Russian)]
- [13] J.R. Garcia, Baptista do Lago C. Cristina, L.F. de Senna. Electrodeposition of cobalt rich Zn-Co alloy coatings from citrate bath. *Materials Research*. **2014**. 17(4). P.947-957. DOI: 10.1590/S1516-14392014005000096.
- [14] E. Gómez, E. Vallés, P. Gorostiza, J. Servat. Electrodeposition of zinc-cobalt alloys. Tapping mode AFM technique applied to study the initial stages of deposition. *Journal of the Electrochemical Society*. **1995**. 142(12). P.4091-4096.
- [15] Ortiz- Aparicio L.J., Meas Y., Trejo G., Ortega R., Chapman T.W., Chainet E., Ozil P. Electrodeposition of zinc-cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath. *Electrochimica Acta*. **2007**. Vol.52. Iss.14. 1. P.4742-4751. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.01.010.
- [16] R.S. Bhat, Bhat K. Udaya, Hegde A. Chitharanjan. Corrosion Behavior of Electrodeposited Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co Alloys. *Anal. Bioanal. Electrochem*. **2011**. Vol.3. No.3. P.302-315.
- [17] S. Micin, S. Martinez, B.N. Malinovic, V. Grozdanic. Morphological and crystallographic characteristics of electrochemically deposited ternary alloy zinc-nickel-cobalt. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. **2016**. Vol.51. C.556-562.

- [18] E.K. Venkatakrishna, A.C. Hegde. Electroplating and characterization of Zn-Ni, ZnCo and Zn-Ni-Co alloys. *Surf. Coat. Technol.* **2010**. Vol.205. P.1969-1978. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.077.
- [19] M.M. Younan. Surface microstructure and corrosion resistance of electrodeposited ternary Zn-Ni-Co alloy. *J.Appl. Electrochem.* **2000**. Vol.30. P.55-60. DOI: 10.1023/A:1003840519591
- [20] M.M. Abou-Krishna, H.M. Rageh, E.A. Matter. Electrochemical studies on the electrodeposited ZnNi-Co ternary alloy in different media. *Surf. Coat. Techn.* **2008**. 202. P.3739-3746. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.01.015
- [21] R.S. Bhat, U.K. Bhat, A.C. Hegde. Corrosion Behavior of Electrodeposited Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co Alloys. *Anal. Bioanal. Electrochem.* **2011**. Vol.3. No.3. P.302-315.
- [22] K. Wykpis. Influence of Co^{2+} ions concentration in a galvanic bath on properties of electrolytic Zn-Ni-Co coatings. *Surf. Interface Anal.* **2014**. No.46. P.10-11. DOI: 10.1002/sia.5463
- [23] R.S. Bath, A.C. Hegde. Optimization of bright Zn-Co-Ni alloy coatings and its characterization. *Anal. Bioanal. Electrochem.* **2013**. Vol.5. No.5. P.609-621. DOI: 10.1007/s12666-010-0128-4
- [24] C.D. Grill, J.P. Kollender, A.W. Hassel. Preparation and investigation of combinatorially electrodeposited zinc–nickel, zinc–cobalt, and zinc–nickel–cobalt material libraries: Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co material libraries. *Phys. Status Solidi A*. **2017**. Vol.214. No.9. 1600706. DOI: 10.1002/pssa.201600706.
- [25] Почкина С.Ю., Ченцова Е.В., Почкина С.Ю., Соловьева Н.Д. Защитные свойства гальванических сплавов цинк-никель, цинк-никель-кобальт. *Коррозия: материалы, защита*. **2018**. №5. С.37-40. [S.Yu. Pochkina, E.V. Chentsova, S.Yu. Pochkina, N.D. Solovyova. Protective properties of zinc-nickel and zinc-nickel-cobalt galvanic alloys. *Corrosion: Materials, Protection*. **2018**. No.5. P.37-40. (Russian)]
- [26] Ченцова Е.В., Почкина С.Ю., Соловьева Н.Д. Влияние режима электролиза на состав сплава цинк-никель-кобальт и его защитные свойства при осаждении из сульфатно-глицинатного электролита. *Вестник технологического университета*. **2016**. Т.19. №9. С.112-114. [E.V. Chentsova, S.Yu. Pochkina, N.D. Solovyova. The effect of the electrolysis regime on the composition of the zinc-nickel-cobalt alloy and its protective properties during precipitation from sulfate-glycinate electrolyte. *Bulletin of the Technological University*. **2016**. Vol.19. No.9. P.112-114. (Russian)]
- [27] Nikolay B. Berezin, Valentina Yu. Ivanova, Zhanna V. Mezhevich, Ayaz I. Tukhbatullin. Electrochemical alloying of zinc coatings from aqueous solutions of heteronuclear compounds. *Butlerov Communications A*. **2025**. Vol.11. No.4. Id.14. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-36/ROI-jbc-A/25-11-4-14
- [28] Берёзин Н.Б., Иванова В.Ю., Межевич Ж.В., Тухбатуллин А.И. Электрохимическое легирование цинковых покрытий из водных растворов гетероядерных соединений. *Бутлеровские сообщения А*. **2025**. Т.11. №4. Id.14. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-36/ROI-jbc-RA/25-11-4-14

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications A
Advances in Organic Chemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI: jbc-A/25-11-4-14

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-36/ROI-jbc-A/25-11-4-14

Electrochemical alloying of zinc coatings from aqueous solutions of heteronuclear compounds

Nikolay B. Berezin,^{1*} Valentina Yu. Ivanova,² Zhanna V. Mezhevich,¹ Ayaz I. Tukhbatullin¹

¹ Department of Technology of Inorganic Substances and Materials. Kazan National Research Technological University. K. Marx St., 68. Kazan, 420015. Russia. Тел.: +7 917 251 0665. E-mail: berezintep@yandex.ru

² Department of Inorganic Chemistry. A.M. Butlerov Chemical Institute. Kazan Federal University. Kremlevskaya St., 29/1. Kazan, 420111. Russia. Тел.: +7 906 138 9439. E-mail: Valentina.Ivanova@kpfu.ru

*Leading the direction; ⁺Supporting correspondence

Keywords: complex heteronuclear compounds, zinc(II), nickel(II), cobalt(II), glycine, pH-metric titration, CPESP program, alloying, corrosion resistance of coatings.

Abstract

The study is devoted to the electrochemical alloying of zinc coatings with nickel and cobalt compounds from glycinate solutions. The paper presents data on complexation in the zinc(II) – nickel(II) – cobalt(II) – glycine-water system, electrochemical alloying of zinc coatings with nickel and cobalt, as well as corrosion studies.

Experimental data were obtained at 25 °C. The HI 2215 pH/ORPMeter was used to measure pH. pH-metric titration was used to determine the composition of the complexes. The constants of complex formation and their accumulation fractions were calculated using the CPESP program.

The compositions of heteronuclear compounds have been established $[\text{NiCoZn}(\text{OH})_4\text{Gly}_6]^{4-}$, $[\text{NiCoZn}(\text{OH})_4\text{Gly}_3]^-$, $\text{NiCoZn}(\text{OH})_3\text{Gly}_3$, $[\text{NiCoZn}(\text{OH})_2\text{Gly}_3]^+$, $[\text{NiCoZnGly}_3]^{3+}$, $[\text{NiCoZn}(\text{HGly})\text{Gly}_2]^{4+}$, the proportions of their accumulation and the constants of formation. An increase in the proportion of accumulation of heteronuclear compounds occurs at pH 5.5 and above.

The elemental composition of zinc coatings alloyed with nickel and cobalt was determined by X-ray fluorescence analysis. The measurements were carried out on an X-STRATA 980 analyzer. It was found that at current densities of 1-5 A/dm², the nickel content is 2.5-3.5%, and cobalt 0.5-3.0%.

Corrosion tests were carried out in an aqueous solution of 3% sodium chloride. The established mass and depth parameters for alloyed coatings have two times lower values compared to zinc coatings obtained from sulfate electrolyte GOST 9.305-84.

Some considerations on the electrochemical reactivity of heteronuclear complexes are expressed in the work. In particular, it is noted that electrochemical reduction of more electronegative metals, if they are in a heteronuclear complex, should occur with a lower activation energy. Thus, during the formation of heteronuclear compounds, the orbital of a more negative metal makes a greater contribution to the binding orbital, and a less negative one to the loosening one. Therefore, such filling of orbitals with electrons should contribute to the electrochemical reduction of a more negative metal, more precisely, its ion in a complex compound.