

УДК 621.357.7

Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, Т.В. ГАЕВСКАЯ, О.Г. ПУРОВСКАЯ

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ЦИНК – НИКЕЛЬ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ*

The alkaline polyligand bath for electrochemical deposition of Zn – Ni alloy with a regulated content of nickel has been developed. It was determined that coatings with the nickel content of 13–20 at. % are characterized by the highest corrosion resistance in a saline environment. These Zn – Ni alloys obtained at the concentration ratio of Zn(II)/Ni(II) between 2,4 and 3,6 in the electrolyte consisting of homogeneous phase of Ni₅Zn₂₁ or solid solution of zinc in this intermetallic.

Введение в электролитические цинковые покрытия металлов подгруппы железа позволяет существенно увеличить срок их защитного действия, поскольку, оставаясь анодными по

* Авторы статьи – сотрудники НИИФХП БГУ.

отношению к стальным изделиям в агрессивных средах, такие покрытия характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем цинковые. Наиболее ярко этот эффект проявляется в случае цинк-никелевых сплавов, представленных одной гомогенной фазой – интерметаллидами Ni_5Zn_{21} и Ni_3Zn_{22} , или твердым раствором никеля в цинке [1–6]. Из слабокислотного, нейтрального аммиачного растворов осаждаются преимущественно двухфазные покрытия (фазы интерметаллида Ni_5Zn_{21} и кристаллического цинка или никеля). Возможность осаждения однофазных покрытий из этих растворов существует в очень ограниченном интервале соотношения концентраций $Zn(II)/Ni(II)$, а также малых плотностей тока ($0,05 \div 0,5 \text{ A/дм}^2$) [2, 7]. Совместный разряд $Zn(II)$ и $Ni(II)$ наступает из слабокислых и нейтральных растворов только после достижения предельного тока для ионов более положительного металла – никеля. При больших плотностях тока перенапряжение оказывается столь значительным, что становится возможным образование индивидуальной фазы более электроотрицательного металла – цинка и фаз на его основе, а также смеси компонентов. Осаждение цинк-никелевых сплавов из аммиачно-дифосфатного электролита ($pH=7,5$) происходит с меньшим перенапряжением, чем в случае слабокислого хлоридного и аммиачного растворов [1–3]. Полилигандный аммиачно-дифосфатный раствор позволяет получать гомогенные по составу покрытия в достаточно широкой области потенциалов и плотностей тока, однако характеризуется низкой стабильностью и обеспечивает скорость осаждения не выше 10 мкм/ч , что часто препятствует использованию таких растворов в производстве.

В настоящее время разработка составов электролитов, способных обеспечить в широком интервале соотношения концентраций $Ni(II)$ и $Zn(II)$ в растворе и в достаточно высоких катодных плотностях тока – получение покрытий $Zn - Ni$ постоянного состава с хорошими декоративными характеристиками и высокой скоростью осаждения, является актуальной задачей.

Цель настоящего исследования состояла в разработке щелочного раствора электрохимического осаждения сплава цинк – никель, обеспечивающего варьирование состава покрытия в широких пределах, а также в изучении влияния состава раствора на скорость осаждения, химический и фазовый составы получаемого покрытия, его твердость, коррозионную и защитную способности в среде 3 % раствора $NaCl$.

Материал и методика

Покрытия $Zn - Ni$ осаждали на стальные подложки в гальваностатическом режиме при плотности тока 2 A/дм^2 и температуре $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Поверхности подложек перед осаждением проходили предварительную подготовку: щелочное химическое обезжиривание при $60 \div 70 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $10 \div 15$ мин и травление в растворе (г/л): $HCl - 250$, уротропин – 50 в течение $1 \div 2$ мин при $40 \div 50 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующей промывкой в проточной и дистиллированной воде после каждой стадии обработки. Содержание цинка и никеля в покрытии определяли с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа на приборе ПРИМ – 1РМ. Фазовый состав и структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом на дифрактометре HZG-4A (Carl Zeiss, JENA) с помощью CuK_α -излучения ($\lambda = 0,15406 \text{ нм}$) при скорости записи 1 град/мин в интервале углов $2\theta = 10 \div 85 \text{ град}$. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) выполняли по уширению дифракционных пиков. Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий Zn и $Zn - Ni$ (толщина $6,5 \pm 0,5 \text{ мкм}$) изучали в среде 3 % раствора хлорида натрия посредством записи поляризационных кривых анодного растворения покрытия и катодного выделения водорода. Построением тафелевских зависимостей $E - I_{\text{г}}$ и экстраполяцией прямолинейных участков анодной и катодной составляющих до стационарного потенциала металла определяли ток коррозии ($i_{\text{кор}}$) и потенциал начала растворения покрытия (φ_p). Защитную способность осадков оценивали по времени от момента погружения образцов в 3 % раствор $NaCl$ до появления на них точечных очагов коррозии до металла. Твердость покрытия толщиной не менее 30 мкм измеряли на микротвердометре ПМТ-3 при нагрузке $0,25 \text{ Н}$ и выдержке в течение 10 с .

Результаты и их обсуждение

В качестве основы для разработки электролита осаждения сплава цинк – никель был выбран низкоконцентрированный щелочной цинкатный электролит, широко используемый в промышленности взамен цианистых электролитов цинкования. Для связывания катиона ле-

гирующего компонента Ni(II) в комплексы был проведен поиск лигандов, которые, с одной стороны, были бы достаточно устойчивыми, чтобы исключить процесс образования гидроксидов никеля в щелочной среде, а с другой – проявляли бы электроактивность при потенциалах электровосстановления гидроксокомплексов цинка. Анализ равновесий химических реакций, протекающих в высокоосновном (~2 н. NaOH) электролите, содержащем Zn(II), Ni(II) и органические лиганды, показал, что для предотвращения образования гидроксида никеля (ПР $\text{Ni}(\text{OH})_2 \sim 10^{-18}$) константы нестойкости никельсодержащих комплексов не должны превышать величины $\sim 10^{-16}$, при этом качественный и количественный составы гидроксокомплексов цинка остаются практически неизменными. Поскольку выбор монолигандных комплексов в таких условиях весьма ограничен, мы использовали полилигандную систему, содержащую смесь аминокислоты (K_1) и алканоламина (K_2). Согласно данным [8], при молярном соотношении $K_1:K_2 = 0,65:0,12$ электролиты стабильны во времени, обеспечивают получение сплава цинк – никель в виде сплошного покрытия. В качестве аминокислоты были опробованы нитрилотриуксусная, этилендиаминтетрауксусная, аминоксусная кислоты (АУК), а в качестве алканоламина – этилендиамин, моноэтанолламин, триэтанолламин (ТЭА). Наилучшие результаты были получены при введении в электролит двух лигандов – аминоксусной кислоты и триэтаноламина. Из данных табл. 1 видно, что изменение соотношения лигандов в интервале от 0,12 до 0,65 моль/л при их общей концентрации 0,77 моль/л и постоянном соотношении $\text{Zn}(\text{II})/\text{Ni}(\text{II}) = 3$ не оказывает существенного влияния на химический состав сплава: содержание никеля составляет 20 ± 1 ат. %. Вместе с тем наибольшая скорость осаждения и выход по току наблюдаются при молярном соотношении $\text{Ni}(\text{II}):\text{АУК}:\text{ТЭА} = 0,04:0,65:0,12$, что, вероятно, связано с образованием наиболее электроактивных комплексов никеля и цинка, восстановление из которых идет без значительных затруднений. Использование однолигандного раствора с аминоксусной кислотой хотя и обеспечивает получение покрытия постоянного состава со скоростью ~ 17 мкм/ч, но не имеет декоративного внешнего вида.

Таблица 1

Зависимость скорости осаждения, выхода по току и содержания никеля в покрытии от молярного соотношения лигандов при постоянной концентрации Ni(II) и Zn(II), равной 0,04 и 0,12 моль/л соответственно

АУК:ТЭА, моль/л	v , мкм/ч	ВТ, %	C_{Ni} , ат. %
0,12 : 0,65	10	29	21
0,25 : 0,52	10	29	21
0,385 : 0,385	16	35	20
0,52 : 0,25	18	51	20
0,65 : 0,12	22	61	19
0,77 : 0	17	45	19

При дальнейших исследованиях для получения сплавов цинк – никель разного химического состава изменяли концентрацию Zn(II) от 0,03 до 0,12 моль/л при постоянном молярном соотношении $\text{Ni}(\text{II}):\text{АУК}:\text{ТЭА} = 0,12:1,95:0,36$ либо изменяли концентрацию Ni(II) от 0,01 до 0,09 моль/л и соответственно лигандов при постоянной концентрации Zn(II) 0,12 моль/л.

На рис. 1 приведены зависимости скорости осаждения v , выхода сплава по току ВТ и содержания никеля в сплаве C_{Ni} от молярного соотношения $\text{Zn}(\text{II})/\text{Ni}(\text{II})$. На приведенных кривых можно выделить два характерных участка: первый (I) характеризуется резким увеличением скорости осаждения с 1,5 до 17,0 мкм/ч и выхода по току с 6 до 48 % и значительным уменьшением

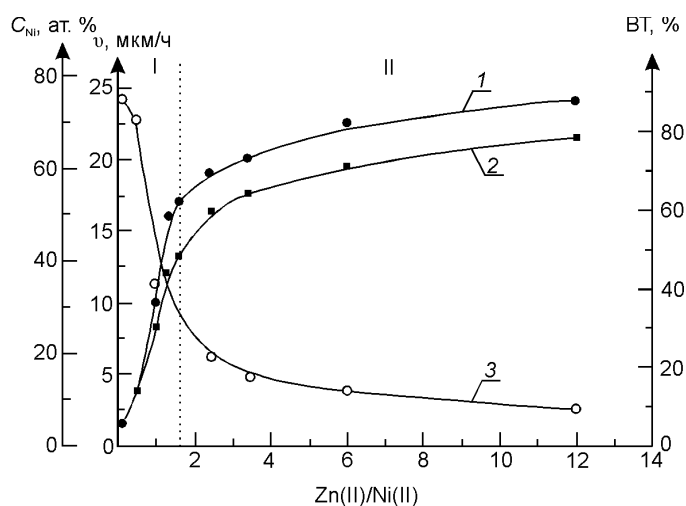


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения (1), выхода по току (2) и содержания никеля в покрытии (3) от соотношения концентрации $\text{Zn}(\text{II})/\text{Ni}(\text{II})$ в растворе ($\text{pH} = 13,5 \pm 0,2$, $i_{\text{кор}} = 2,0 \text{ А/дм}^2$, $t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

содержания никеля в покрытии с 75 до 30 ат. %; на втором (II) скорость осаждения и выход по току плавно увеличиваются с 17,0 до 24 мкм/ч и с 48 до 78 % соответственно, а содержание никеля в сплаве постепенно уменьшается с 30 до 8 ат. %. Первоначальный резкий рост скорости осаждения, выхода по току и уменьшение содержания никеля в сплаве в зависимости от увеличения соотношения Zn(II)/Ni(II) с 0,1 до 1,6 могут быть обусловлены большей активностью Zn(II) по сравнению с Ni(II), поэтому незначительное повышение концентрации Zn(II) в растворе с 0,06 до 0,12 моль/л приводит к существенному изменению перечисленных параметров. Более того, следует учитывать, что перенапряжение выделения водорода на металлах подгруппы железа меньше, чем на цинке, и при включении меньшего количества никеля в покрытие конкурирующая реакция выделения водорода идет менее интенсивно, что может также приводить к росту скорости осаждения и выхода по току. При дальнейшем увеличении соотношения Zn(II)/Ni(II) с 1,6 до 12 повышение концентрации Zn(II) в растворе не может уже оказывать такое эффективное влияние на разряд комплексных ионов Zn(II) и Ni(II); с гораздо меньшей скоростью изменяется химический состав сплава. Все это объясняет небольшое плавное увеличение скорости осаждения сплава и выхода по току на участке II.

Таблица 2

Влияние соотношения концентраций Zn(II)/Ni(II) в растворе на химический и фазовый состав покрытий Zn – Ni, размер кристаллитов, коррозионную стойкость и твердость

Соотношение Zn(II)/Ni(II)	Ni, ат. %	Фазовый состав	Размер ОКР, нм	$i_{кор}$, мкА·см ⁻²	ϕ_p , В	Твердость, ГПа
–	–	Zn (крист.)	100±150	12,0	–1,0	0,8
4,8÷6,0	8÷12	Zn (крист.) Ni ₅ Zn ₂₁ (γ-фаза)	80÷100 25±30	5,0±5,5	–0,8	1,2
3,0÷3,6	13±15	Твердый раствор Zn в Ni ₅ Zn ₂₁	30±40	0,3±0,4	–0,7	1,6
2,4	19±20	Ni ₅ Zn ₂₁ (γ-фаза)	25±30	0,1±0,2	–0,7	1,9
1,0÷1,2	30±33	Твердый раствор Ni в Ni ₅ Zn ₂₁	40	0,3±0,4	–0,68	2,1
0,5÷1,0	34±51	Твердый раствор Ni в Ni ₅ Zn ₂₁ Ni (крист.)	40 25±30	1,0±1,2	–0,65	2,4

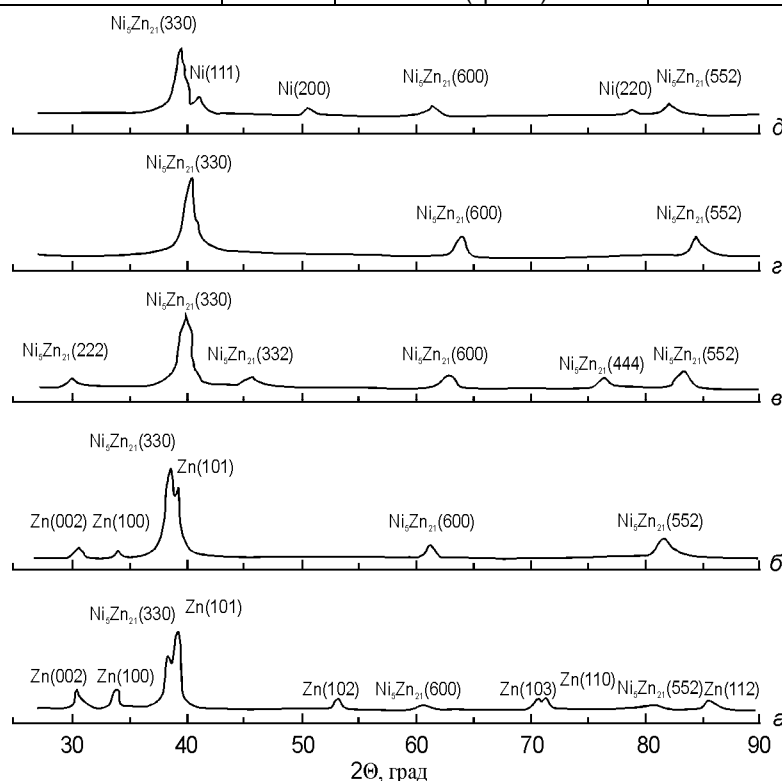


Рис. 2. Рентгенограммы сплавов цинк – никель с содержанием никеля, ат. %: а – 8÷12, б – 13±15, в – 19±20; г – 30±33; д – 34±51

Рентгенографическое исследование сплава цинк – никель с различным содержанием никеля (от 8 до 51 ат. %) позволило установить, что химический состав покрытия существенно влияет на его фазовый состав (табл. 2). При содержании никеля в сплаве 8 до 12 ат. % на рентгенограммах зафиксированы две фазы: Zn кристаллический и интерметаллид Ni₅Zn₂₁ (γ-фаза) (рис. 2 а). С ростом содержания никеля с 8 до 12 ат. % доля кристаллического Zn уменьшается с 74 до 27 %, а доля γ-фазы растет с 26 до 73 %. При содержании никеля 13±15 ат. % на рентгенограмме видно уменьшение интенсивности или даже исчезновение ряда рефлексов Zn, а также их смещение на 0,1±0,3 град в сторону больших углов (рис. 2 б). Это свидетельствует об образовании твердого раствора цинка в

Ni_5Zn_{21} и получении покрытия гомогенного состава. При концентрации никеля 19÷20 ат. % образуется интерметаллид Ni_5Zn_{21} с четко выраженными рефлексами (рис. 2 в), что хорошо согласуется с расчетными данными: для образования γ -фазы требуется 19,2 ат. % Ni. Увеличение содержания никеля в сплаве до 30÷33 ат. % приводит к смещению рефлексов γ -фазы на 0,2÷0,4 град в сторону больших углов отражения и свидетельствует об образовании твердого раствора никеля в интерметаллиде (рис. 2 з). Согласно данным литературы [9], растворимость цинка в никеле составляет 33 %. Формируемые при указанной концентрации и представленные твердым раствором покрытия Zn – Ni отвечают равновесной диаграмме состояния металлургического сплава указанного состава. Дальнейшее увеличение содержания никеля в сплаве с 34 до 51 ат. % приводит к появлению двухфазной системы, состоящей из фазы Ni кристаллического и интерметаллида (рис. 2 д), при таком увеличении доля кристаллического никеля возрастает до 41 %, а доля γ -фазы уменьшается до 59 %. Определение областей когерентного рассеяния (ОКР) покрытий Zn – Ni с разным содержанием никеля показало, что ОКР фазы Zn кристаллического в отсутствие никеля составляет 100÷150 нм, в присутствии 8÷12 ат. % Ni – уменьшается до 80÷100 нм (см. табл. 2). ОКР твердых растворов цинка в γ -фазе или никеля в γ -фазе составляет 30÷40 нм. Самые малые значения ОКР наблюдаются для фазы интерметаллида Ni_5Zn_{21} и Ni кристаллического – 25÷30 нм (см. табл. 2).

Коррозионно-электрохимическое исследование поведения покрытий Zn – Ni в среде 3 % раствора NaCl показало, что с увеличением содержания никеля в сплаве потенциал начала растворения покрытия постепенно смещается в область электроположительных значений: от –1,0 В для цинкового покрытия до –0,65 В для покрытия Zn – Ni с 34÷51 ат. % Ni (см. табл. 2) и остается отрицательнее потенциала начала растворения стали (–0,55 В), обеспечивая ей анодную защиту. Наиболее высокое значение тока коррозии зафиксировано для цинкового покрытия. Соосаждение с цинком небольших количеств никеля (до 12 ат. %) приводит к уменьшению тока коррозии более чем в 2 раза, а соосаждение 34÷51 ат. % никеля – более чем в 10 раз. Обращает на себя внимание тот факт, что покрытия гомогенного состава характеризуются гораздо меньшими значениями токов коррозии по сравнению с покрытиями гетерогенного состава. Самые малые значения тока коррозии (0,1÷0,2 мкА/см²) получены для покрытия с 19÷20 ат. % Ni, представленного гомогенной фазой интерметаллида (см. табл. 2). Перспективным для практического использования, с нашей точки зрения, является покрытие Zn – Ni с 13÷20 ат. % Ni, которое характеризуется малыми значениями токов коррозии (0,1÷0,4 мкА/см²), его осаждение происходит при небольшой концентрации Ni(II) в растворе (0,03÷0,05 моль/л) с достаточно высокой скоростью осаждения 18÷22 мкм/ч и выходом сплава по току 65÷68 %.

Исследование защитной способности покрытий из цинка и сплава цинк – никель показало, что введение никеля в покрытие приводит к увеличению его защитной способности. Поверхность сплавов гомогенного состава с содержанием никеля от 13 до 33 ат. % Ni после 30 сут нахождения в 3 % растворе хлорида натрия не претерпела существенных изменений: не обнаружено очагов точечной коррозии с проникновением до металла подложки, зафиксирован лишь небольшой белый налет (белая ржавчина), который легко удаляется после промывки водой. Раствор хлорида натрия оставался практически прозрачным. Покрытия гетерогенного состава (при наличии, наряду с γ -фазой, Zn или Ni кристаллического) тоже выдержали испытания при их полном погружении в 3 % раствор хлорида натрия – отсутствовали точечные очаги коррозии до металла, однако на их поверхности зафиксировано образование трудноудаляемого налета белой ржавчины, а также помутнение раствора хлорида натрия. Цинковые покрытия не выдержали испытаний – они прокорродировали до металла, белый труднорастворимый осадок основных солей цинка образовался в растворе NaCl.

Изучение влияния химического и фазового состава покрытий на их твердость показало, что введение никеля в цинковое покрытие приводит к увеличению твердости от 0,8 ГПа для Zn до 1,2÷2,4 ГПа для покрытий Zn – Ni и с ростом содержания никеля линейно возрастает (см. табл. 2).

Таким образом, в результате проведенного исследования:

1) разработан щелочной полилигандный раствор электрохимического осаждения покрытий Zn – Ni. В качестве лигандов Ni(II) предложено использовать аминокислоту и триэтаноламин при их молярном соотношении в растворе АУК:ТЭА = 0,65:0,12;

2) показано, что изменением соотношения концентрации Zn(II)/Ni(II) в растворе от 0,5 до 12,0 можно регулировать содержание никеля в покрытии от 8 до 51 ат. %, получать покрытия различного фазового состава, причем как гомогенные, так и гетерогенные;

3) установлено, что покрытия Zn – Ni гомогенного состава проявляют более высокую коррозионную стойкость и защитную способность в среде 3 % раствора хлорида натрия по сравнению с покрытиями гетерогенного состава;

4) оптимальным соотношением концентрации Zn(II)/Ni(II) является 2,4÷3,6, обеспечивающее получение декоративных покрытий Zn – Ni гомогенной структуры, содержащих 13÷20 ат. % Ni. Эти покрытия обладают достаточно высокой твердостью 1,6÷1,9 ГПа, превышающей в 2 раза твердость цинковых покрытий.

1. Бык Т.В., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В. // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2002. № 1. С. 54.

2. Гаевская Т.В., Бык Т.В., Цыбульская Л.С. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 10. С. 1625.

3. Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С., Бык Т.В. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: Сб. ст. Мн., 2003. Вып. 2. С. 100.

4. Ваграмян Т.А., Харламов В.И., Кудрявцев В.Н. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 4. С. 389.

5. Ishihara M., Yumoto H., Akashi K. // Materials science and engineering. B. Solid-state materials for advanced technology. 1996. Vol. 38. № 1–2. P. 150.

6. Hansen P.L., Jessen C.Q. // Scripta Metallurgica. 1989. Vol. 23. № 8. P. 1387.

7. Elkhatabi F., Benballa M., Sarret M., Muller C. // Electrochim. Acta. 1999. Vol. 44. P. 1645.

8. Данилов Ф.И., Шевляков И.А., Скнар Т.Е. // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 10. С. 1178.

9. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов: в 2 т. М., 1970. Т. 2.

Поступила в редакцию 04.04.07.

Людмила Сергеевна Цыбульская – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Татьяна Васильевна Гаевская – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заместитель директора по научной работе.

Ольга Геннадьевна Пуровская – научный сотрудник.