



Т. В. Гаевская, Л. С. Цыбульская,
Т. В. Бык

ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДАЕМЫХ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Возрастание требований к функциональным свойствам цинковых покрытий вызвало необходимость разработки процессов получения гальванических покрытий из сплавов цинка [1–4]. Одним из перспективных направлений увеличения коррозионной стойкости цинковых покрытий является их легирование никелем, что позволяет уменьшить толщину покрытия при сохранении защитной способности, увеличить его термостойкость, а в некоторых случаях исключить применение покрытий из токсичного кадмия. Решение многих актуальных вопросов, связанных с получением функциональных покрытий, требует проведения исследований, направленных на изучение особенностей формирования, структуры и свойств электрохимически осажденных цинк-никелевых покрытий.

Несмотря на большое количество работ, относящихся к данной проблеме, существует целый ряд недостаточно изученных и спорных вопросов. Например, не до конца выяснено, в каких случаях происходит аномальное соосаждение цинка и никеля, заключающееся в преимущественном осаждении более электроотрицательного металла – цинка – в сплав [5–13]. Накопленный литературный и экспериментальный материал по составам растворов электрохимического осаждения сплава цинк – никель не позволяет в должной мере выявить пути управления химическим и фазовым составом сплава, его микроструктурой, а также свойствами посредством варьирования состава электролита и условий осаждения. Отсутствуют в литературе данные и об условиях получения фаз неравновесного состава, о структурно-фазовых превращениях, протекающих при термообработке электроосажденных цинк-никелевых пленок.

Цель настоящей работы состояла в исследовании процесса электрохимического осаждения цинка и никеля как из простых, так и комплексных электролитов, установлении влияния состава растворов на скорость осаждения сплава цинк – никель, его химический и фазовый состав, а также в выявлении взаимосвязи между структурой и свойствами пленочных покрытий цинк – никель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Осаждение сплава цинк – никель проводили на медную или стальную подложку при температуре 20 °С из слабокислого хлоридного раствора состава (моль/л): хлорид цинка – 0,09–0,36; хлорид никеля – 0,09–0,36; хлорид аммония – 3,0; рН 4,5±0,2 и из аммиакатно-дифосфатного раствора состава (моль/л): оксид цинка – 0,05–0,15; хлорид никеля – 0,05–0,20; хлорид аммония – 3,0; дифосфат натрия – 0,3; рН 6,5±0,2. Концентрацию Zn(II) и Ni(II) в слабокислом хлоридном электролите варьировали в интервале от 0,09 до 0,36 моль/л, при этом общая концентрация ионов металлов оставалась постоянной (0,45 моль/л), а молярное соотношение $[Zn(II)]/[Ni(II)]$ изменялось соответственно от 0,25 до 4,0. В аммиакатно-дифосфатном электролите концентрацию Zn(II) и Ni(II) изменяли в пределах от 0,05 до 0,15 моль/л при их общей концентрации в растворе 0,2 моль/л и изменении молярного соотношения $[Zn(II)]/[Ni(II)]$ от 0,3 до 3,0. Плотность тока изменяли от 0,05 до 4,0 А·дм⁻². Содержание цинка и никеля в сплаве определяли с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии на многоэлементном эмиссионном спектрометре «SPECTRO FLAME MODULA». Погрешность анализа не превышала 1 %. Скорость электрохимического осаждения сплава цинк – никель оценивали гравиметрически. Поляризационные зависимости стационарного катодного тока от потенциала электрода, используемые при исследовании процесса осаждения цинк-никелевого покрытия, были получены с помощью потенциостата П-5827М. При этом рабочим электродом служила медная пластинка площадью 1 см², обезжиренная и подвергнутая травлению в разбавленном (1 : 1) растворе HCl, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый электрод. Микроструктуру пленок изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3 на $Cu_{K\alpha}$ -излучении при скорости записи 1 град/мин в интервале углов $2\theta = 10\text{--}85^\circ$. Параметры кристаллической решетки и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли методом аппроксимирующей функции Коши. Коррозионную стойкость цинк-никелевых покрытий (толщина 6,5 ± 0,5 мкм) определяли методом поляризационных кривых анодного растворения покрытия и катодного выделения водорода. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с с использованием свежих порций 3 % раствора NaCl (50 мл) и нового рабочего электрода. Потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, рабочего электрода – стальную пластину, на которую электрохимически наносили цинк-никелевое покрытие различного химического состава. Измерения проводили при температуре (20±1) °С и естественной аэрации (без перемешивания раствора). Результаты представляли в виде графика $E - lgi$. Экстраполяцией прямолинейных участков катодной и анодной кривых до стационарного потенциала металла определяли плотность тока коррозии ($i_{кор}$, мкА·см⁻²) и потенциал растворения покрытия (E_p , В).

Кривые зависимости содержания никеля в сплаве (C_{Ni}), скорости осаждения (V) от молярного соотношения $[Zn(II)]/[Ni(II)]$ для исследуемых электролитов приведены на рис. 1. На кривых можно выделить два участка: I, когда $[Zn(II)]/[Ni(II)] = 0,25 \div 1,0$, и II, когда соотношение $[Zn(II)]/[Ni(II)] = 1,0 \div 4,0$.

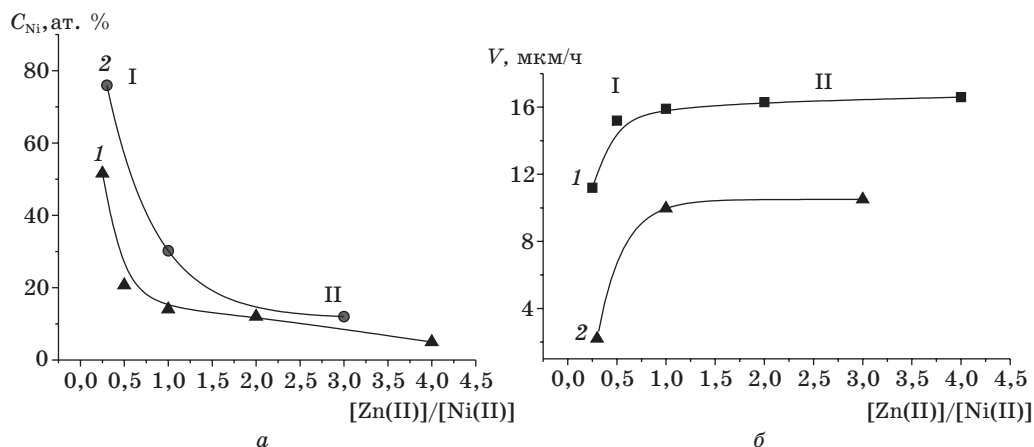


РИС. 1. Зависимость содержания никеля C_{Ni} в пленках (а) и скорости осаждения V (б) от молярного соотношения $[Zn(II)]/[Ni(II)]$ для различных электролитов: 1 – слабокислый хлоридный, 2 – аммиакатно-дифосфатный

Каждый из этих участков характеризуется определенными закономерностями в изменении содержания никеля в покрытии и скорости осаждения. Для слабокислого хлоридного электролита на участке I с увеличением соотношения $[Zn(II)]/[Ni(II)]$ от 0,25 до 1,0 содержание никеля в образующемся сплаве уменьшается от 51,6 до 14,0 ат. %, а скорость осаждения увеличивается (от 11,2 до 15,9 $\mu\text{m/ч}$). На участке II увеличение соотношения $[Zn(II)]/[Ni(II)]$ от 1,0 до 4,0 практически не оказывает влияния на скорость осаждения, но приводит к уменьшению количества соосажденного с цинком никеля от 14,0 до 5,0 ат. %. Установлено, что для слабокислого хлоридного электролита соотношение металлов C_{Ni}/C_{Zn} в сплаве оказывается существенно меньше отношения концентраций ионов металлов в растворе $[Ni(II)]/[Zn(II)]$, что свидетельствует об аномальном характере соосаждения цинка и никеля из исследуемого раствора.

Для аммиакатно-дифосфатного электролита с ростом молярного соотношения $[Zn(II)]/[Ni(II)]$ от 0,3 до 1,0 возрастает скорость осаждения (от 2,2 до 10,0 $\mu\text{m/ч}$), а содержание никеля в пленочных покрытиях уменьшается от 76,4 до 30,2 ат. % (участок I на рис. 1). Увеличение соотношения $[Zn(II)]/[Ni(II)]$ до 3,0, как и в случае хлоридного электролита, не сказывается на скорости осаждения сплавов, но приводит к дальнейшему уменьшению количества соосажденного с цинком никеля (до 12,0 ат. %) (участок II на рис. 1). Следует отметить, что при сравнительно малой концентрации цинка в растворе, когда содержание никеля в сплаве достигает 76,4 ат. %, осаждение сплава цинк – никель происходит с очень малой скоростью (2,2 $\mu\text{m/ч}$). Вероятно, несмотря на то, что перенапряжение выделения водорода на сплаве примерно такое же, как на чистом никеле, потенциал его осаждения близок к потенциалу выделения чистого цинка. В результате осаждение такого сплава на катоде сопровождается более интенсивным выделением водорода по сравнению с тем, что наблюдается в чистом растворе соли никеля, приводя к уменьшению скорости осаждения сплава.

Для сравнения процесса формирования цинк-никелевого сплава из слабокислого хлоридного (при молярном соотношении $[Zn(II)]/[Ni(II)] = 0,5$) и аммиакат-

но-дифосфатного ($[Zn(II)]/[Ni(II)] = 3,0$) растворов проводили потенциостатические исследования в области потенциалов от 0 до $-1,4$ В. Причем соотношение $[Zn(II)]/[Ni(II)]$ было выбрано таким образом, чтобы химический состав сплавов, получаемых в обычных условиях электроосаждения (при $i_k = 1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$), был одинаковым (~ 20 ат. % Ni). Представленные на рис. 2 потенциостатические катодные поляризационные кривые свидетельствуют о том, что рост катодной плотности тока при осаждении цинк-никелевого сплава из слабокислого хлоридного раствора начинается уже при $-0,75$ В (кривая 1), тогда как из аммиакатно-дифосфатного – при более отрицательном значении потенциала, равном $-0,95$ В (кривая 2).

Следует отметить, что в случае слабокислого хлоридного раствора (рис. 2, кривая 1) в области потенциалов $[-1,0 \div -1,1]$ В на поляризационной кривой наблюдается перегиб, связанный, скорее всего, с относительно низкой эффективностью восстановления никеля из данного электролита. В результате восстановления цинка, заполняющего рабочую поверхность, происходит торможение восстановления никеля. Проведенное исследование влияния потенциала осаждения на химический состав образующихся цинк-никелевых пленок показало, что смещение потенциала осаждения в катодную область значений от $-0,75$ до $-1,3$ В приводит к уменьшению содержания никеля в пленках, полученных из хлоридного раствора, от 75,3 до 14,6 ат. % (рис. 3, кривая 1).

Осаждение цинк-никелевых пленок из аммиакатно-дифосфатного раствора при потенциале $-0,75$ В не проводили, т. к., исходя из полученных потенциостатических кривых, в этих условиях плотность тока практически равна нулю, и образование цинк-никелевого сплава не происходит. Поэтому исходным потенциалом для осаждения сплава из данного полилигандного раствора был $E = -0,95$ В, соответствующий началу процесса формирования цинк-никелево-

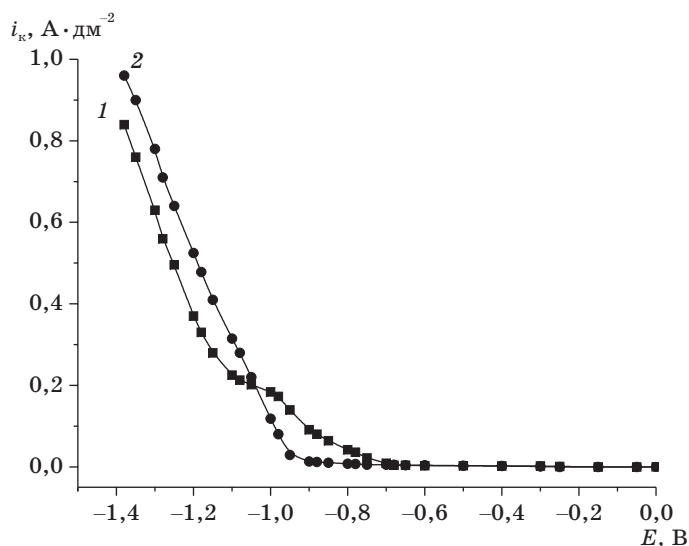


РИС. 2. Потенциостатические катодные поляризационные кривые выделения цинк-никелевого сплава из слабокислого хлоридного (1) и аммиакатно-дифосфатного (2) растворов

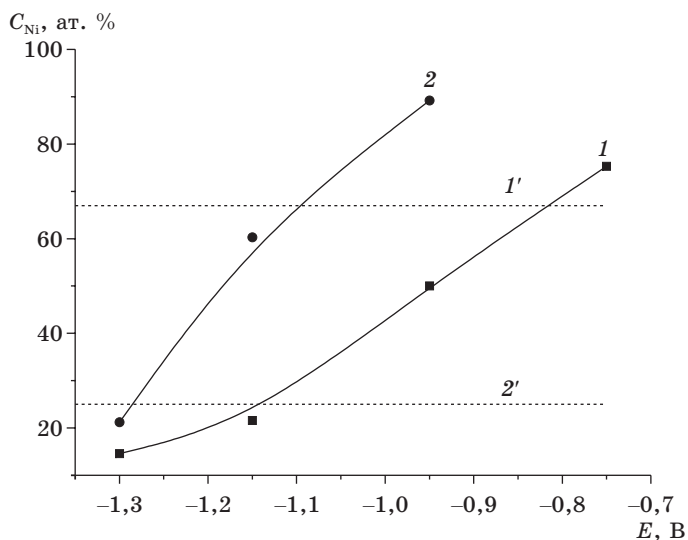


РИС. 3. Зависимость содержания никеля C_{Ni} в пленках от потенциала осаждения E для слабокислого хлоридного (1) и аммиакатно-дифосфатного (2) растворов

го сплава. В пленках, полученных из аммиакатно-дифосфатного раствора при изменении потенциала от $-0,95$ до $-1,3$ В, содержание никеля уменьшается от 89,2 до 21,2 ат. % (рис. 3, кривая 2). Приведенные на рис. 3 штриховые линии 1' (для слабокислого хлоридного раствора) и 2' (для аммиакатно-дифосфатного раствора) разделяют процесс осаждения сплава на две области – нормального и аномального соосаждения – и свидетельствуют о преобладании процесса нормального осаждения (преимущественного включения никеля в сплав) в случае аммиакатно-дифосфатного раствора (практически вся кривая 2 располагается выше линии 2') и процесса аномального осаждения (преимущественного включения цинка в сплав) в случае слабокислого хлоридного раствора (практически вся кривая 1 располагается ниже линии 1').

Исследовано влияние плотности тока на химический состав пленочных цинк-никелевых покрытий, осажденных из слабокислого хлоридного (при молярном соотношении $[Zn(II)]/[Ni(II)] = 0,5$) и аммиакатно-дифосфатного ($[Zn(II)]/[Ni(II)] = 3,0$) растворов.

Из рис. 4 видно, что для обоих растворов увеличение плотности тока от $0,05$ до $0,25$ А·дм⁻² приводит к резкому уменьшению содержания никеля в пленках; при дальнейшем росте плотности тока до $4,0$ А·дм⁻² наблюдается небольшое увеличение содержания никеля от 17,7 до 22,3 ат. % в случае аммиакатно-дифосфатного раствора (рис. 4, кривая 2) или более значительное – от 14,2 до 28,0 ат. % – в случае слабокислого хлоридного раствора (рис. 4, кривая 1). Практически во всей исследовавшейся области плотностей тока слабокислый хлоридный раствор позволяет получать пленки, обогащенные цинком (содержание никеля в них меньше концентрации этого металла в растворе), тогда как из аммиакатно-дифосфатного раствора осаждаются сплавы как с содержанием никеля, приближающимся к его концентрации в растворе (область нормального

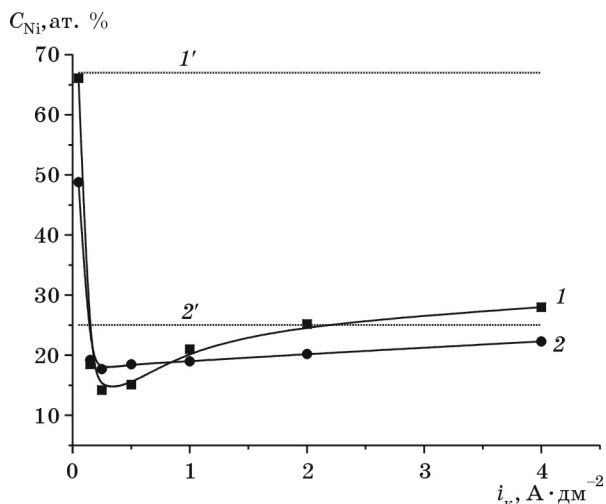


РИС. 4. Зависимость содержания никеля C_{Ni} в пленках от плотности тока i_k для слабокислого хлоридного (1) и аммиакатно-дифосфатного (2) растворов

осаждения выше линии 2'), так и с содержанием, меньшим этой концентрации (область аномального осаждения ниже линии 2'). Не совсем понятно увеличение содержания никеля при повышении плотности тока от $0,25$ до $4,0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$, наиболее характерное для хлоридного раствора (рис. 4). Возможно, это обусловлено, как установлено в работе [7], более высокой по сравнению с ионами никеля поверхностной активностью ионов цинка, в связи с чем при малых плотностях тока ($0,25 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$) происходит массовый разряд ионов цинка на катоде, чему и соответствует резкое падение содержания никеля в сплавах. По мере роста скорости восстановления ионов цинка наблюдается перераспределение концентраций ионов в плотной части двойного слоя: концентрация ионов цинка из-за диффузионных ограничений падает, а ионов никеля растет, приводя к обогащению сплава никелем при увеличении плотности тока до $4,0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$.

Таким образом, аномальное осаждение цинк-никелевых сплавов, сопровождающееся обогащением сплавов цинком, при стационарных условиях электрохимического осаждения ($i_k = 1,0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$) проявляется в случае слабокислого хлоридного раствора независимо от концентраций соосаждаемых металлов, тогда как в случае аммиакатно-дифосфатного раствора – только при соотношении $[\text{Zn(II)}]/[\text{Ni(II)}] = 1$. Установлено, что независимо от состава раствора электрохимического осаждения цинка и никеля варьируя условия осаждения – потенциал или плотность тока, можно изменить механизм протекания процесса совместного осаждения цинка и никеля в направлении от аномального к нормальному. Например, при некоторых условиях осаждения (соотношении $[\text{Zn(II)}]/[\text{Ni(II)}] = 0,3$ в растворе и $i_k = 1,0 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$; соотношении $[\text{Zn(II)}]/[\text{Ni(II)}] = 3,0$ в области потенциалов $E = (-0,95 \div -1,3) \text{ В}$ или плотностей тока $i_k = (0,05 \div 0,15) \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$) из аммиакатно-дифосфатного раствора осуществляется нормальное соосаждение цинка и никеля. В случае указанного электролита, содержащего два лиганда, протека-

нию соосаждения способствует, по-видимому, меньшее различие в редокс-потенциалах восстановления цинка и никеля [14].

Рентгенографическое исследование показало, что состав раствора электрохимического осаждения оказывает существенное влияние на структуру цинк-никелевых пленок [15]. Сплавы с малым содержанием никеля (до 2 ат. %), полученные из слабокислого хлоридного раствора, имеют структуру, аналогичную структуре кристаллического цинка с параметром элементарной ячейки, соответствующим литературным данным. Сплавы с содержанием никеля от 5,0 до 14,0 ат. % состоят из двух фаз: фазы кристаллического цинка и фазы интерметаллида Ni_5Zn_{21} (γ -фаза), причем с ростом содержания никеля доля кристаллического цинка уменьшается, а доля γ -фазы растет. С увеличением содержания никеля в пленках от 20,7 до 51,6 ат. % наряду с указанным интерметаллидом появляется фаза кристаллического никеля, а также наблюдается уменьшение доли γ -фазы и увеличение доли кристаллического никеля (табл. 1).

Таблица 1

Структура цинк-никелевых пленок, полученных из хлоридного электролита

Пленка	C_{Ni} , ат. %	Фазовый состав	ОКР, нм	a, b, c , нм
Ni	100	Ni (кристаллический)	30	$a = 0,35238$ [16]
Zn	0	Zn (кристаллический)	150	$a = b = 0,26648$ $c = 0,49456$ [16]
Zn-Ni	2,0	Zn (кристаллический)	120	$a = b = 0,26648$ $c = 0,49450$
Zn-Ni	5,0	Zn (кристаллический) Ni_5Zn_{21} (γ -фаза)	100 25	–
Zn-Ni	14,0	Ni_5Zn_{21} (γ -фаза) Zn (кристаллический)	20 30	–
Zn-Ni	20,7	Ni_5Zn_{21} (γ -фаза) Ni (кристаллический)	25 25	–
Zn-Ni	51,6	твердый раствор Ni в Ni_5Zn_{21} (γ -фаза) Ni (кристаллический)	20 20	–

Сплавы, осажденные из полилигандного аммиакатно-дифосфатного раствора и содержащие от 12,0 до 76,4 ат. % никеля, имеют гомогенную структуру (табл. 2).

При содержании в сплаве 12,0 ат. % никеля в отличие от сплава с такой же концентрацией никеля, но полученного из слабокислого хлоридного раствора, образуется одна δ -фаза – интерметаллид Ni_3Zn_{22} , состав которого соответствует содержанию в сплаве 12,0 ат. % никеля. Увеличение концентрации никеля в пленках до 19 ат. % приводит к формированию фазы интерметаллида Ni_5Zn_{21} с параметром элементарной ячейки, соответствующим [17]. При содержании никеля в пленках до 33,4 ат. % образуется твердый раствор никеля в интерметаллиде Ni_5Zn_{21} ; при большем количестве никеля (68,0 и 76,4 ат. %)

пленки представляют собой равновесный твердый раствор цинка в никеле (α -фаза). Рентгенографически показано уменьшение размера зерен пленок при увеличении в них содержания никеля от сотни (100–150 нм для цинка) до нескольких нанометров (2–5 нм для сплава с содержанием никеля 76,4–89,2 ат. %).

Таблица 2

Структура цинк-никелевых пленок, полученных из аммиакатно-дифосфатного электролита

Пленка	C_{Ni} , ат. %	Фазовый состав	ОКР, нм	a, b, c , нм
Ni	100	Ni (кристаллический)	25	$a = 0,35238$ [16]
Zn	0	Zn (кристаллический)	100	$a = b = 0,26648$ $c = 0,49456$ [16]
Zn–Ni	12,0	Ni_3Zn_{22} (γ -фаза)	68	–
Zn–Ni	19,0	Ni_5Zn_{21} (γ -фаза)	30	$a = 0,89168$ [17]
Zn–Ni	21,2	твердый раствор Ni в Ni_5Zn_{21}	40	$a = 0,8915$
Zn–Ni	33,4	твердый раствор Ni в Ni_5Zn_{21}	40	$a = 0,8908$
Zn–Ni	68,0	твердый раствор Zn в Ni (γ -фаза)	5	$a = 0,3576$
Zn–Ni	76,4	твердый раствор Zn в Ni (γ -фаза)	5	$a = 0,3589$

Полученные данные о характере изменения состава пленок по мере их роста из слабокислого хлоридного и аммиакатно-дифосфатного растворов показали неоднородность состава цинк-никелевых пленок по толщине (рис. 5).

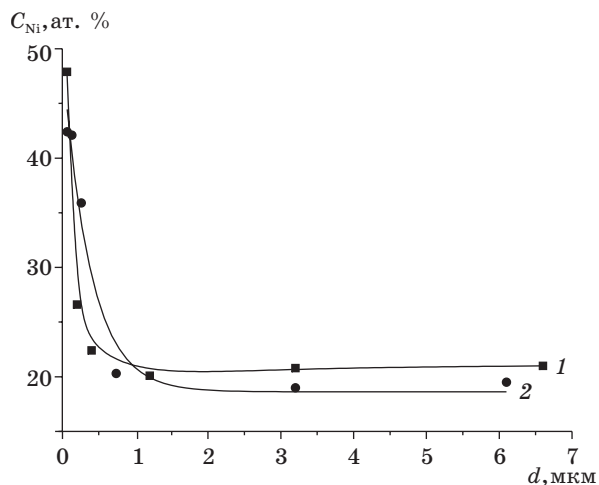


РИС. 5. Зависимость содержания никеля C_{Ni} в пленках от толщины d для слабокислого хлоридного (1) и аммиакатно-дифосфатного (2) растворов

Установлено уменьшение концентрации никеля по мере увеличения толщины осаждающихся пленок вплоть до 1 мкм, тогда как при толщине пленки больше 1 мкм сохраняется относительное постоянство состава. Это, по-видимому, связано с тем, что на начальной стадии осаждается преимущественно никель, как более электроположительный металл; далее образовавшийся монослой никеля может захватывать ад-атомы цинка, приводя к его дофазовому осаждению, а затем и к последующему преимущественному осаждению цинка в сплав [8–13]. Показано, что наблюдаемое изменение содержания никеля по мере роста пленок сопровождается изменением их фазового состава. Так, пленки толщиной менее 0,3 мкм состоят из рентгеноаморфного твердого раствора цинка в никеле и небольших количеств мелкокристаллического цинка.

Установлено, что при малых плотностях тока ($i_k = 0,05 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$) и небольших поляризациях ($E = (-0,75 \div -1,15) \text{ В}$) образуются рентгеноаморфные или плохо закристаллизованные твердые растворы цинка в никеле, что, по-видимому, связано с неравновесными условиями электрокристаллизации сплавов. Вероятно, определенную роль играет и процесс выделения водорода, который усиливается с увеличением количества никеля в сплаве. Сочетание процессов роста металлической фазы и ее наводороживания препятствует нормальному росту кристаллитов.

Изучение структурно-фазовых превращений, протекающих в цинк-никелевых пленках различного состава при термической обработке в вакууме, показало сложность происходящих процессов. При прогреве исходных образцов Zn–Ni-пленок в области температур 200–800 °С (вакуум) образуются фазы, не обнаруживаемые при комнатной температуре: NiZn_3 и твердый раствор никеля в NiZn . В результате прогрева при 400–800 °С происходит обогащение сплавов никелем, что, по-видимому, обусловлено формированием исходных цинк-никелевых пленок в неравновесных условиях, вследствие чего испарение цинка из интерметаллидов различного состава ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, NiZn , $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$) с образованием нестехиометрических соединений и их последующим распадом, а также из твердых растворов осуществляется при температурах более низких, чем это следует из диаграммы состояния металлургического цинк-никелевого сплава.

Результаты электрохимических исследований показали, что потенциалы начала растворения цинк-никелевых пленочных покрытий в 3% растворе NaCl с ростом содержания никеля в сплавах смещаются в сторону анодных значений потенциалов, а токи коррозии, как правило, уменьшаются (табл. 3).

Таблица 3

Влияние химического и фазового составов цинк-никелевых пленочных покрытий на их коррозионную стойкость

Раствор осаждения	C_{Ni} , ат. %	Фазовый состав пленок	Потенциал растворения, В	Ток коррозии, $\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2}$
Слабокислый хлоридный	–	Zn (кристаллический)	$-1,00 \div -1,02$	12,0
	5,0–14,0	Zn (кристаллический) $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (γ -фаза)	$-0,98 \div -0,96$	5,0–5,5
	20,7–51,6	Ni (кристаллический) $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (γ -фаза)	$-0,88 \div -0,85$	2,0–2,5

Окончание табл. 3

Раствор осаднения	C_{Ni} , ат. %	Фазовый состав пленок	Потенциал растворения, В	Ток коррозии, мкА·см ⁻²
Аммиакатно-дифосфатный	12,0	Ni ₃ Zn ₂₂ (δ-фаза)	-0,70	0,8-1,0
	19,0	Ni ₅ Zn ₂₁ (γ-фаза)	-0,70	0,1-0,2
	33,4	твердый раствор Ni в Ni ₅ Zn ₂₁	-0,68	0,3-0,4
	68,0-76,4	твердый раствор Zn в Ni (α-фаза)	-0,65 ÷ -0,63	0,2-0,3

Установлено, что коррозионно-электрохимическое поведение цинк-никелевых пленочных покрытий зависит не только от химического, но и от фазового состава. Наименьшие токи коррозии (0,1-0,2 мкА·см⁻²) характерны для однофазных пленок (интерметаллидов Ni₅Zn₂₁ (γ-фаза), Ni₃Zn₂₂ (δ-фаза), твердого раствора цинка в никеле (α-фаза) или никеля в Ni₅Zn₂₁). Гетерогенность фазового состава покрытия (появление наряду с γ-фазой кристаллических цинка или никеля) приводит к уменьшению его коррозионной стойкости (табл. 3).

ВЫВОДЫ

1. На основании выполненного исследования влияния состава растворов (природы лигандов, молярного соотношения соосаждаемых металлов) и условий осаднения (потенциала, плотности тока) на химический состав и скорость осаднения цинк-никелевых пленочных покрытий установлены условия реализации процессов нормального и аномального соосаждения, сопровождающихся соответственно обогащением осадка никелем или цинком, что открывает возможность варьирования содержания никеля в покрытиях в широком диапазоне концентраций (от 5 до 90 ат. %).

2. Выявлен характер влияния состава раствора электрохимического осаднения цинк-никелевых пленок на их микроструктуру и фазовый состав (формирование гомогенных по фазовому составу пленок: интерметаллидов Ni₅Zn₂₁, Ni₃Zn₂₂, твердых растворов цинка в никеле или никеля в Ni₅Zn₂₁ из аммиакатно-дифосфатного электролита при различных условиях осаднения; образование двухфазных пленок, представляющих собой Ni₅Zn₂₁ в смеси с кристаллическим цинком либо никелем в случае слабокислого хлоридного раствора осаднения). Определены условия образования неравновесных рентгеноаморфных твердых растворов цинка в никеле: при малых плотностях тока ($i_k = 0,05$ А·дм⁻²), небольших поляризациях ($E = (-0,75 \div -1,15)$ В) или малых (менее 0,3 мкм) толщинах пленок.

3. Показано, что повышенной коррозионной стойкостью характеризуются пленки гомогенного состава (интерметаллид Ni₅Zn₂₁, твердые растворы цинка в никеле, никеля в Ni₅Zn₂₁).

ЛИТЕРАТУРА

1. Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Бык Т. В., Клавсуть Г. Н. // Ж. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 10. С. 1628.
2. Hwa Y. L., Sung G. K. // Surface and Coat. Technol. 2000. Vol. 135. P. 69.

3. *Park H., Szpunar J. A.* // Corros. Sci. 1998. Vol. 40, № 4–5. P. 525.
4. *Ваграмян Т. А., Харламов В. И., Кудрявцев В. Н.* // Защита металлов. 1996. Т. 32, № 4. С. 389.
5. *Hall D. E.* // Plat. and Surface Finish. 1983. Vol. 70, № 11. P. 47.
6. *Григорян Н. С., Кудрявцев В. Н., Ждан П. А.* и др. // Защита металлов. 1989. Т. 25, № 2. С. 288.
7. *Юрьев Б. П., Волков Л. В.* // Ж. прикл. химии. 1965. Т. 38, № 1–2. С. 66.
8. *Nicol M. J., Philip H. I.* // J. Electroanal. Chem. 1976. Vol. 70. P. 233.
9. *Карбасов Б. Г., Исаев Н. Н.* // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 3. С. 427.
10. *Роев В. Г., Гудин Н. В.* // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 3. С. 356.
11. *Fratesi R., Roventi G.* // J. Appl. Electrochem. 1992. Vol. 22. P. 657.
12. *Toshiaki O., Akira K.* // Electrochim. acta. 1998. Vol. 43. P. 3269.
13. *Elkhatabi F., Bendalla M., Sarret M., Muller C.* // Electrochim. acta. 1999. Vol. 44. P. 1645.
14. *Бык Т. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. н. 2002. № 1. С. 54.
15. *Бык Т. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.* // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 2002. № 2. С. 6.
16. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Под ред. Я. С. Уманского. М., 1961. 863 с.
17. *Хансен М., Андерко К.* Структура двойных сплавов: В 2 т. М., 1962. Т. 2. 1122 с.