

Электроосаждение и физико-химические свойства покрытий сплавами цинк-никель из оксалатно-аммонийных электролитов

* Р. Ф. Шеханов, С. Н. Гридчин, А. В. Балмасов

*Ивановский государственный химико-технологический университет,
г. Иваново, 153000, Россия, *e-mail: ruslanfelix@yandex.ru*

Поступила 11.07.2019

После доработки 28.11.2019

Принята к публикации 28.11.2019

Исследованы процессы электроосаждения покрытий сплавами цинк-никель (3–16 ат.% Ni) на сталь марки 17Г1С-У из оксалатно-аммонийных электролитов. Показано влияние соотношения компонентов сплава на коррозионную устойчивость покрытий, кинетические параметры электроосаждения, структуру. Установлено, что нанесение покрытий сплавом цинк-никель обеспечивает снижение тока коррозии до 7 раз по сравнению с цинковым покрытием. Микротвердость высоколегированных никелем покрытий возрастает в 1,8 раза по сравнению с низколегированными цинк-никелевыми покрытиями.

Ключевые слова: электролитическое осаждение, сплавы цинк-никель, коррозионная устойчивость, шероховатость поверхности

УДК 544.654.2

DOI: 10.5281/zenodo.3747827

ВВЕДЕНИЕ

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий цинком, кадмием, оловом. Введение в состав антикоррозионных покрытий металлов подгруппы железа (железо, кобальт, никель) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия. Соответствующие бинарные сплавы обеспечивают лучшую защиту конструкционных металлов от коррозии по сравнению с покрытиями индивидуальными металлами [1]. Для нанесения гальванических покрытий сплавами цинк-никель широкое применение получили хлористо-аммонийные электролиты [2]. Однако трудность очистки сточных вод гальванического производства при использовании высококонцентрированных хлористо-аммонийных электролитов определяет необходимость создания новых экологически безопасных электролитов. Одним из путей решения этой задачи является использование оксалатных электролитов, характеризующихся низкой концентрацией ионов металлов и возможностью разложения оксалатных комплексов в сточных водах. Эффективность применения оксалата аммония для стабилизации электролитов была продемонстрирована нами ранее также при электроосаждении защитных сплавов цинк-кобальт [3] и олово-никель [4, 5].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворы электролитов готовили из реактивов квалификации «ч.д.а.» на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей

фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Составы исследованных электролитов приведены в табл. 1.

Электроосаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл. Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника питания MPS-3005L-3 Matrix. В качестве катодов использовали образцы из конструкционной низколегированной кремнемарганцовистой стали марки 17Г1С-У. Поверхность образцов составляла 2 см². Их подготовка включала обезжиривание в растворе, содержащем (г/л): 20 Na₂CO₃·10H₂O, 20 Na₃PO₄·12H₂O, 3 синтанол ДС-10, при температуре 60–65°C (15 мин) и травление в 10% растворе HCl с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом, согласно ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88. Процесс осаждения проводили при температуре 50°C и катодных плотностях тока 0,5–5,0 А/дм². Толщина покрытий составляла 6 мкм.

Для цинковых (электролит № 4) и Zn-Ni (электролиты № 1–3) покрытий были предусмотрены следующие варианты технологических операций:

- нанесение при $t = 20^\circ\text{C}$ и $t = 50^\circ\text{C}$, без пассивации,
- нанесение при $t = 20^\circ\text{C}$ и $t = 50^\circ\text{C}$, пассивация в растворе «Тривалент»,
- нанесение при $t = 20^\circ\text{C}$ и $t = 50^\circ\text{C}$, пассивация (хроматирование).

Исследование кинетики электрохимического осаждения Zn-Ni сплавов проводили путем снятия катодных поляризационных кривых в оксалатно-аммонийных электролитах. Потенцио-

Таблица 1. Составы электролитов для получения сплавов Zn-Ni, Zn, Ni

Электролиты	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Компонент	Концентрация, моль/л				
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,704	0,704	0,704	0,704	0,704
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,042	0,063	0,084	0,063	0
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,084	0,063	0,042	0	0,063
pH	5,6–6,8	5,6–6,8	5,6–6,8	5,6–6,8	5,6–6,8
Температура	20–50°C	20–50°C	20–50°C	20–50°C	20–50°C

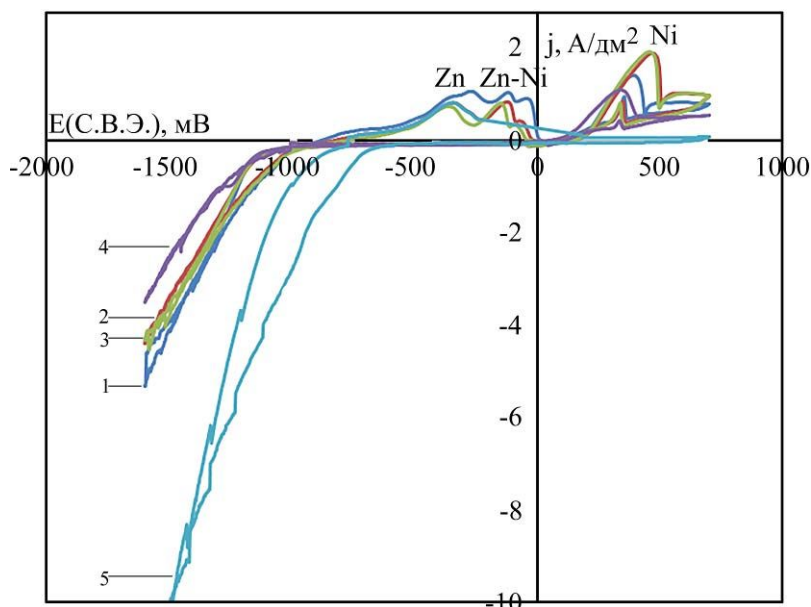


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые, полученные в электролитах 1–5 при 20°C.

динамические кривые снимали с использованием потенциостата Р-30J (ООО «Элинс», г. Черногоровка) со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1, вспомогательным – платиновый. В качестве исследуемого электрода использовали вращающийся дисковый электрод (ВДЭ), рабочей поверхностью которого служил торец прутка из стали 17Г1С-У диаметром 3 мм, запрессованного во фторопластовую оболочку.

Полученные значения потенциала пересчитывали относительно водородного электрода. Для измерения pH использовали иономер лабораторный И-160МП (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Республика Беларусь). Выход по току рассчитывали по методике [6]. Расчет проводили с учетом того, что в исследованных электролитах степень окисления цинка и никеля составляет +2. Микротвердость покрытий определяли на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76. Отрицательный показатель убыли массы коррозионного процесса рассчитывали в соответствии с рекомендациями [7]. Шероховатость поверхности покрытий определяли с помощью профилометра модели 170622 (ОАО «Калибр», Россия). Структуру и состав сплавов изучали с помощью сканирующего электронного

микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа.

Пассивацию цинковых и цинк-никелевых покрытий проводили с помощью двух растворов, содержащих соединения 3- и 6-валентного хрома. Раствор 1 (г/л): $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 25–35, Na_2SO_4 10–15, HNO_3 3–7. Продолжительность хромирования: 0,5–1,0 минут. Раствор 2 «Тривалент» (ColdipTri-V). Концентрация: 20 мл/л. Температура: 20–35°C. Время погружения: 10–35 с, pH 1,5–2,5.

Коррозионную стойкость покрытий исследовали путем построения коррозионных диаграмм и определения плотности тока коррозии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как было показано ранее [8], электролитическое осаждение компонентов сплавов цинк-никель из оксалатно-аммонийных электролитов происходит из комплексных соединений, что способствует сближению потенциалов осаждения никеля и цинка.

Исследование кинетики электрохимических процессов в оксалатных электролитах методом циклической вольтамперометрии, результаты которых представлены на рис. 1, показало, что при комнатной температуре на катоде с наименьшими затруднениями происходит разряд

Таблица 2. Микротвердость цинк-никелевых покрытий. $j = 1 \text{ А/дм}^2$, температура 20°С

Электролит	Содержание никеля, ат. %	Микротвердость, МПа
1	3–4	6290
2	12–13	8300
3	15–16	11200

Таблица 3. Плотность тока коррозии для образцов с покрытиями после различных видов обработки

Электролиты ($j = 1 \text{ А/дм}^2$)	Температура осаждения покрытия и условия последующей обработки					
	$t = 20^\circ\text{С}$	$t = 50^\circ\text{С}$	$t = 20^\circ\text{С}$, пассивация в растворе «Тривалент»	$t = 20^\circ\text{С}$, пассивация (хроматирование)	$t = 50^\circ\text{С}$, пассивация в растворе «Тривалент»	$t = 50^\circ\text{С}$, пассивация (хроматирование)
	Плотность тока коррозии, мА/см^2					
1	0,223	0,402	0,029	0,047	0,0095	0,0105
2	0,215	0,203	0,011	0,009	0,0035	0,0030
3	0,350	0,122	0,020	0,009	0,0080	0,0035
4	0,397	0,429	0,074	0,042	0,0131	0,0230

ионов цинка, а разряд ионов никеля идет с наибольшей поляризацией.

На анодных ветвях зависимостей, полученных в электролитах 1–3, видны три ярко выраженных пика. Можно предположить, что первый пик соответствует растворению цинка, второй – растворению сплава, а третий – растворению никеля. Подтверждением этому служат циклические вольт-амперные кривые, полученные в электролитах, содержащих только ионы никеля или цинка. Как видно из рис. 1, на анодной ветви кривой, полученной в электролите 4, присутствует только один пик в области потенциалов 0,3–0,4 В, соответствующий анодному окислению никеля, а в электролите 5 единственный пик, соответствующий растворению цинка, наблюдается при потенциале около $-0,3 \text{ В}$.

Пики, наблюдающиеся в электролитах 1–3 в области потенциалов $-0,3 - -0,1 \text{ В}$, соответствуют растворению интерметаллических соединений NiZn , $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, образование которых было обнаружено нами ранее методом рентгенодифракционного анализа [8]. При этом в зависимости от соотношения концентраций разряжающихся ионов металлов в составе электролитов, указанных в табл. 1, и режима электроосаждения сплавы Zn-Ni содержат от 3 до 16 атомных процентов Ni , остальное цинк, а также около 1,5% углерода [8]. Выход по току сплава Zn-Ni составляет от 70 до 75%.

Легирование цинковых покрытий никелем приводит к существенному изменению их физико-химических свойств. Микротвердость покрытий возрастает с увеличением содержания никеля в сплаве (табл. 2). Мелкокристаллические цинк-никелевые сплавы, содержащие 15–16 ат. %

Ni , обладают самой высокой микротвердостью по сравнению с другими полученными цинк-никелевыми покрытиями.

Увеличение содержания никеля в сплаве способствует снижению скорости коррозии цинк-никелевых покрытий, причем полученные результаты существенным образом зависят от режима электроосаждения сплава, а также условий последующей обработки поверхности (табл. 3).

Согласно данным, представленным в табл. 3, наименьший ток коррозии достигается, если сталь 17Г1С-У имеет покрытие Zn-Ni , нанесенное при температуре 50°С в растворе 2 с дальнейшей пассивацией (хроматирование). Следует отметить, что результат после пассивации в растворе «Тривалент» цинк-никелевого покрытия, нанесенного в электролите 2 при температуре 50°С , по величине плотности тока коррозии $j_{кор} = 0,0035 \text{ мА/см}^2$ уступает обработке пассивацией (хроматирование) при той же температуре лишь на $0,0005 \text{ мА/см}^2$. Среди непассивированных образцов наименьший ток коррозии был получен для образцов, покрытых сплавом Zn-Ni в растворе 3 при 50°С .

При получении образцов гальванических покрытий использовали катодные плотности тока 1, 1,5 и 2 А/дм^2 . Лучший внешний вид поверхности электроосажденных сплавов был получен при плотности тока до $1,5 \text{ А/дм}^2$.

Было установлено, что шероховатость поверхности покрытий сплавами цинк – никель, осажденных из оксалатно-аммонийных электролитов 1–3 при температуре 50°С , зависит от соотношения концентраций ионов цинка и

Таблица 4. Шероховатость поверхности (R_a , мкм) покрытий

Номер электролита	1	2	3
Среднее арифметическое отклонение профиля R_a , мкм	1,39	0,85	0,69

Примечание: Температура 50°C , $j = 1,5 \text{ A/дм}^2$, толщина покрытия 6 мкм.

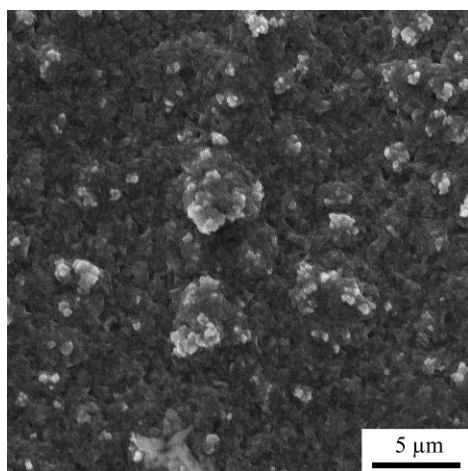


Рис. 2. Микрофотография поверхности покрытия сплавом цинк-никель, осажденного из электролита 1.

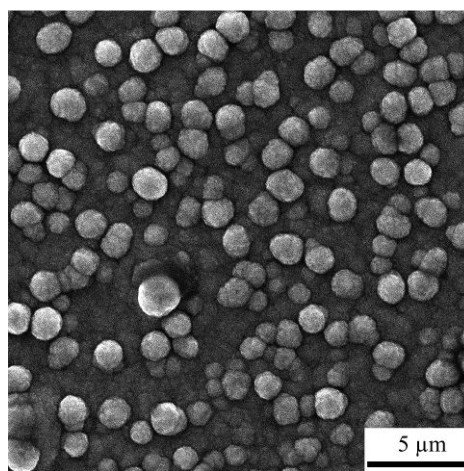


Рис. 3. Микрофотография поверхности покрытия сплавом цинк-никель, осажденного из электролита 2.

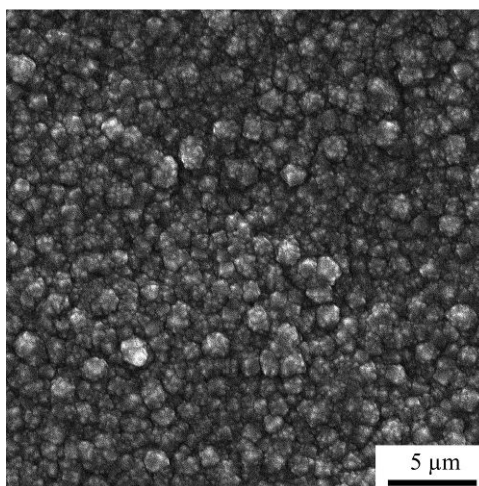


Рис. 4. Микрофотография поверхности покрытия сплавом цинк-никель, осажденного из электролита 3.

никеля в растворе и соответственно от содержания никеля в сплаве (табл. 4). При этом шероховатость покрытий из оксалатно-аммонийных электролитов уменьшается с ростом содержания ионов никеля в растворе. Самая низкая шероховатость поверхности была получена после электроосаждения покрытия из электролита 3.

При катодной плотности тока $1,5 \text{ A/дм}^2$ получена более однородная структура цинк-никелевых сплавов, осажденных из всех исследуемых электролитов (рис. 2–4).

Микроскопический анализ позволил оценить структуру покрытий. Менее равномерная структура с достаточно крупными кристаллами размером 2–4 мкм различной формы соответствует образцу с низким содержанием никеля в составе сплава, полученному из электролита 1 (рис. 2). Более равномерная структура цинк-никелевого сплава с равномерно

распределенными кристаллами округлой формы размером 2–3 мкм выявлена у образца, покрытого сплавом из электролита 2 (рис. 3). Наиболее равномерная структура покрытия, состоящая из мелких кристаллов преимущественно круглой формы размером менее 1 мкм, наблюдалась в случае электроосаждения высоколегированного цинк-никелевого покрытия из электролита 3 (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности электроосаждения из оксалатно-аммонийных электролитов покрытий сплавами Zn-Ni, содержащих от 3 до 16 ат.% никеля. При катодных плотностях тока $1–1,5 \text{ A/дм}^2$ получена однородная структура цинк-никелевых сплавов из всех исследуемых электролитов. Для обеспечения хорошей корро-

зионной стойкости, низкой шероховатости поверхности и высокой микротвердости содержание никеля в покрытии должно составлять 15–16 ат.%.

Пики, обнаруженные на анодных ветвях циклических вольтамперных кривых, полученных в оксалатно-аммонийных электролитах, соответствуют процессам анодного окисления цинка, никеля и интерметаллических соединений NiZn и Ni₅Zn₂₁.

Скорость коррозии полученных покрытий замедляется после пассивации образцов в растворах, содержащих соединения 3- и 6-валентного хрома. Коррозионная стойкость покрытий после пассивации в растворах соединений трехвалентного хрома незначительно ниже, чем в случае растворов на основе соединений 6-валентного хрома. Без использования пассивации наименьший ток коррозии наблюдается на образцах, покрытых сплавом Zn-Ni из электролита, содержащего 0,084 моль/л сульфата никеля и 0,042 моль/л сульфата цинка при температуре 50°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bajat J.B., Stevanovic S.I., Jokic B.M. *J Serb Chem Soc.* 2011, **76**(11), 1537–1550.
2. Schlesinger M., Paunovic M. *Modern electroplating.* Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
3. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. *Prot Met Phys Chem+*. 2017, **53**(3), 483–487.
4. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2016, **52**(2), 152–156.
5. Shekhanov R.F., Kuz'min S.M., Balmasov A.V., Gridchin S.N. *Russ J Electrochem.* 2017, **53**(11), 1274–1280.
6. Davies C.W., James A.M. *A Dictionary of Electrochemistry.* The Macmillan Press Ltd. 1976.
7. Roberge Pierre R. *Handbook of Corrosion Engineering.* McGraw-Hill. 1999. 1129 p.
8. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V. *Russ J Electrochem.* 2018, **54**(4), 355–362.

Summary

The processes of electrodeposition of coatings with zinc-nickel alloys (3–16 at.% Ni) for steel 17G1C-U from oxalate-ammonium electrolytes were investigated. The influence of the alloy component ratio on the corrosion resistance of the coatings, kinetic parameters of electrodeposition, and the structure was demonstrated. It was found that zinc-nickel coatings reduce their corrosion current up to 7 times compared to that of zinc coatings. The microhardness of high-alloyed nickel coatings increases by 1.8 times compared to that of low-alloyed zinc-nickel coatings.

Keywords: electrolytic deposition, zinc-nickel alloy, corrosion resistance, surface roughness