

2001.- Вып. 17.- С. 148 – 153. 2. Авсиевич А.М., Девойно О.Г., Спиридонов Н.В., Гришанов С.А. Исследование состава, структуры и физико-механических свойств газотермических покрытий из борированного ДЛС-порошка высокохромистого чугуна. Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения: Сб. науч. трудов / Под ред. С.А. Астапчика, П.А. Витязя. – Мн.: Технопринт, ПГУ, 2001. – С.129-134.

УДК 621.357.7

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

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ЦИНК-НИКЕЛЬ

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем  
Минск, Беларусь*

В последние годы в качестве защитных покрытий промышленное распространение получили электролитические сплавы цинка с металлами подгруппы железа: Zn-Ni, Zn-Co и Zn-Fe. Цинковое покрытие, легированное никелем, используется в японской и американской автомобильной промышленности с 80-х годов. Согласно литературным данным [1-3] наиболее перспективным является цинк-никелевый сплав с содержанием никеля 10-18%, который обеспечивает анодную защиту стали. Потребности современной промышленности Беларуси обуславливают необходимость разработки новых технологий получения защитных функциональных покрытий с улучшенными физико-механическими и химическими свойствами. В связи с этим целью данной работы являлось изучение особенностей электрохимического осаждения сплавов цинк-никель, установление взаимосвязи между составом, структурой, дисперсностью покрытий и их физико-механическими и химическими свойствами.

Электроосаждение цинк-никелевых сплавов проводили из слабокислого хлоридного ( $\text{pH}=4,5\pm 0,2$ ) и аммиакатно-пирофосфатного ( $\text{pH}=7,5\pm 0,2$ ) растворов [4]. Эксперимент выполняли при постоянных температуре  $20\pm 1^\circ\text{C}$  и плотности тока  $1 \text{ A/дм}^2$ . Содержание цинка и никеля в сплаве определяли с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии. Фазовый состав и структуру покрытий Zn-Ni изучали рентгенодифракционным методом на дифрактометре ДРОН-3 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении ( $\lambda=0,15406 \text{ нм}$ ) при скорости записи  $1 \text{ град/мин}$ . Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) выполняли по уширению дифракционных пиков. Изучение морфологии поверхности цинк-никелевого сплава проводили с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) при использовании экспериментального ком-

плекса НАНОТОП-203. Микротвердость покрытий толщиной не менее 30 мкм измеряли на микротвердомере ПМТ-3 методом вдавливания алмазной квадратной пирамиды при нагрузке на индентор 25г (100г для чистого никеля) по ГОСТ 9450-76. Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий цинк-никель (толщина  $6,5 \pm 0,5$  мкм) изучали в среде 3% раствора хлорида натрия посредством записи поляризационных кривых анодного растворения покрытия и катодного выделения водорода. Построением тафельских зависимостей  $E$ - $i$  и экстраполяцией прямолинейных участков анодной и катодной составляющих до стационарного потенциала металла, определяли ток коррозии ( $i_{кор}$ ) и потенциал начала растворения покрытия ( $E_p$ ). Защитную способность осадков оценивали по времени от момента погружения образцов в 3% раствор NaCl до появления на них первых очагов точечной коррозии до основы металла.

В табл. 1 представлены результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения цинк-никелевых покрытий.

Таблица 1

Влияние фазового состава покрытий Zn-Ni на их коррозионную стойкость

Покрытие	Раствор	Содержание Ni, ат%	Фазовый состав покрытия	Потенциал начала растворения, В	Ток коррозии, мкА/см <sup>2</sup>
Zn	хлоридный	0	Zn крист.	-1,00 + -1,02	12,0
Zn (добавка «AC45A+ AC45B»)		0	Zn крист.	-1,00 + -1,02	5,3
Zn-Ni (добавка «AC45A+ AC45B»)		2	Твердый раствор Ni в Zn ( $\eta$ -фаза)	-1,03 + -1,01	0,8-1,0
Zn-Ni		5-14	Zn крист. Ni <sub>3</sub> Zn <sub>21</sub> ( $\gamma$ -фаза)	-0,98 + -0,96	5,0-5,5
Zn-Ni	аммиакатно-пиррофосфатный	20-52	Ni крист. Ni <sub>3</sub> Zn <sub>21</sub> ( $\gamma$ -фаза)	-0,88 + -0,85	2,0-2,5
Zn-Ni		12	Ni <sub>3</sub> Zn <sub>22</sub> ( $\delta$ -фаза)	-0,70	0,8-1,0
Zn-Ni		19	Ni <sub>3</sub> Zn <sub>21</sub> ( $\gamma$ -фаза)	-0,70	0,1-0,2
Zn-Ni		30-33	Твердый раствор Ni в Ni <sub>3</sub> Zn <sub>21</sub>	-0,68	0,3-0,4
Zn-Ni		68-76	Твердый раствор Zn в Ni ( $\alpha$ -фаза)	-0,65 + -0,63	0,2-0,3

Потенциал начала растворения ( $E_p$ ) покрытий цинк-никель смещается в сторону положительных значений потенциалов от -1,00 В - в случае цинка до -0,85 В - для

покрытий с 52 ат% никеля, полученных из хлоридного электролита, и до  $-0,63$  В - для покрытий с 76 ат% никеля, полученных из аммиакатно-пирофосфатного электролита. Потенциал растворения сплава цинк-никель при максимальном содержании в нем никеля (76 ат%) все равно остается отрицательнее потенциала стальной основы, и, следовательно, цинк-никелевый сплав является анодным покрытием по отношению к стали.

Токи коррозии с ростом содержания никеля в покрытии, как правило, уменьшаются от  $12$   $\text{мкА/см}^2$  для цинкового покрытия до  $2-2,5$   $\text{мкА/см}^2$  в случае цинк-никелевого покрытия, осажденного из хлоридного электролита в отсутствие блескообразующих добавок, и до  $0,2-0,3$   $\text{мкА/см}^2$  в случае покрытия цинк-никель, осажденного из аммиакатно-пирофосфатного электролита. Помимо химического состава на коррозионно-электрохимическое поведение покрытий цинк-никель большое влияние оказывает их фазовый состав (табл. 1). Наименьшие токи коррозии ( $i=0,1-0,2$   $\text{мкА/см}^2$ ) имеют однофазные покрытия со структурой интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{21}$  (19 ат% Ni), затем следуют покрытия, имеющие структуру твердого раствора цинка в никеле (68-76 ат% Ni) ( $i=0,2-0,3$   $\text{мкА/см}^2$ ) или твердого раствора никеля в  $\gamma$ -фазе (33 ат% Ni) ( $i=0,3-0,4$   $\text{мкА/см}^2$ ), и, наконец, - покрытия со структурой интерметаллида  $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$  (12 ат% Ni) или твердого раствора никеля в цинке (2 ат% Ni) ( $i=0,8-1,0$   $\text{мкА/см}^2$ ). Следует отметить, что покрытия однородной структуры, полученные в присутствии блескообразующих добавок («AC45A + AC45B», «Дипо-цинк» и др.) более коррозионностойки, по сравнению с покрытиями, полученными в их отсутствие и обусловлено это может быть формированием более мелкозернистого и однородного покрытия с размером ОКР 37 нм и средним размером зерен, согласно данным атомно-силовой микроскопии, 36,5-38 нм (табл.1 и 2, рис. 1).

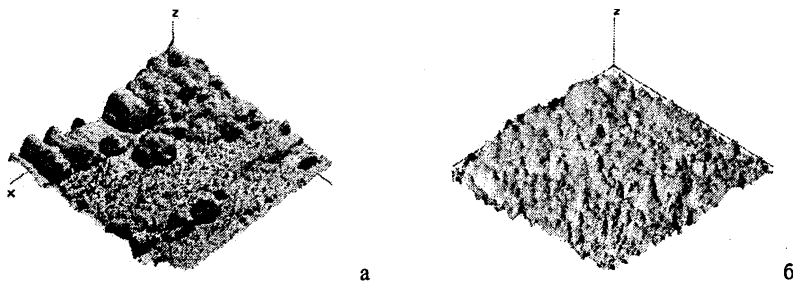


Рис.1. АСМ-изображения топографии покрытий цинка (а) и цинк-никеля при содержании никеля 2 ат% (б), полученных из слабокислого хлоридного раствора в отсутствие (а) и в присутствии блескообразующей композиции «Дипо-цинк» (б) при времени осаждения 5 с. Поле сканирования  $24,8 \times 24,8$   $\text{мкм}$

Гетерогенность структуры (появление наряду с  $\gamma$ -фазой фазы кристаллического

цинка или никеля) приводит к уменьшению коррозионной стойкости покрытий: при появлении фазы кристаллического никеля токи коррозии увеличиваются до 2,0-2,5 мкА/см<sup>2</sup>, а при появлении фазы кристаллического цинка - до 5,0-5,5 мкА/см<sup>2</sup> (табл. 1).

Установлено, что при полном погружении покрытий в 3% раствор NaCl первые очаги точечной коррозии (до основы металла) у чистого цинка появляются через месяц. Гетерогенные покрытия, полученные из хлоридного и аммиачного растворов, при содержании никеля в сплаве 2-14 ат% прокорродировали через 2-2,5 месяца, при содержании никеля - 20-52 ат% - через 3-3,5 месяца. Гомогенные покрытия со структурой δ-фазы, γ-фазы, а также α-фазы, полученные из аммиачно-пирофосфатного раствора, продемонстрировали наилучшую защитную способность - очагов точечной коррозии не было зафиксировано по истечении 4 месяцев.

Таблица 2

Влияние фазового состава покрытий Zn-Ni на ОКР, средний размер зерен и микротвердость

Покрытие	Электродлит	Содержание Ni, ат. %	Фазовый состав	ОКР, нм	Средний размер зерен, нм (АСМ)	Микротвердость, ГПа
Zn		0	Zn крист.	100-150	53	0,8
Ni		100	Ni крист.	25-30	-	5,6
Zn-Ni (добавка «AC45A+AC45B»)	хлоридный	2	твердый раствор никеля в цинке (η-фаза)	37	38	1,4
Zn-Ni (добавка «Дипо-цинк»)		2	твердый раствор никеля в цинке (η-фаза)	37	36,5	1,2
Zn-Ni		5-12	Zn крист. Ni <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> (γ-фаза)	100 25	35	1,0
Zn-Ni		14	Ni <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> (γ-фаза) Zn крист.	20 30	-	1,8
Zn-Ni		21	Ni <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> (γ-фаза) Ni крист.	25 25	-	3,7
Zn-Ni		52	Ni крист. Ni <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> (γ-фаза)	20 20	-	3,4
Zn-Ni	аммиачно-пирофосфатный	19	Ni <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub> (γ-фаза)	30	27,5	1,9
Zn-Ni		30-33	твердый раствор никеля в Ni <sub>5</sub> Zn <sub>21</sub>	40	-	2,1
Zn-Ni		76	твердый раствор Zn в Ni (α-фаза)	5	-	2,4

Исследовано влияние фазового состава покрытий на их микротвердость. Согласно данным табл. 2 легирование цинка никелем приводит к повышению микротвердости от 0,8 ГПа для чистого цинка до 1,0 ГПа для сплава цинк-никель с 5-12

ат% Ni, полученного из слабокислого хлоридного раствора. Введение блескообразующих добавок повышает микротвердость покрытий цинк-никель до 1,2-1,4 ГПа, что обусловлено, с одной стороны, включением добавок в покрытие, с другой стороны, получением более плотных и однородных осадков. Дальнейшее увеличение содержания никеля в сплаве до 52 ат% приводит к росту значений микротвердости до 3,4-3,7 ГПа, которые однако остаются меньше значений микротвердости чисто никелевого покрытия (5,6 ГПа). Цинк-никелевые покрытия, осажденные из аммиакатно-пирофосфатного раствора, характеризуются меньшей микротвердостью: при увеличении содержания никеля в сплаве от 19 до 76 ат% она увеличивается от 1,9 до 2,4 ГПа. Данный факт свидетельствует о том, что не только дисперсность оказывает влияние на твердость покрытий, но и их фазовый состав.

Таким образом в результате проведенного исследования установлено, что самой высокой коррозионной стойкостью и защитной способностью характеризуются покрытия Zn-Ni, полученные из аммиакатно-пирофосфатного электролита и представленные однофазной структурой интерметаллида или твердого раствора. Показано, что микротвердость цинк-никелевых покрытий определяется не только их химическим составом и дисперсностью, но и фазовой структурой, напрямую связанными с составом электролита и условиями осаждения данных покрытий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ваграмян Т. А., Харламов В. И., Кудрявцев В. Н. Защитные покрытия в гальванотехнике // Защита металлов. -1996. -Т. 32, №4. -С. 389-395.
2. Данилов Ф. И., Шевляков И. А., Скнар Т. Е. Электроосаждение сплава Zn-Ni из щелочного электролита // Электрохимия. -1999. -Т. 35, №10. -С. 1178-1183.
3. Brooks I., Erb U. Hardness of electrodeposited microcrystalline and nanocrystalline  $\gamma$ -phase Zn-Ni alloys // Scripta mater. -2001. -Vol. 44, №5. -P. 853-858.
4. Бык Т. В., Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Свиридов В. В. Исследование состава и структуры электрохимически осажденных сплавов цинк-никель // Вестник БГУ. Сер. 2. -2001. -№ 2. -С. 6-9.

УДК 621.357

Т. В. Гаевская, Л.С. Бабицкая

#### ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗО-БОР

*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем  
Минск, Беларусь*

В последние годы, в связи с особым интересом специалистов к различным аморфным сплавам, в литературе достаточно много внимания уделяется изучению