

**Майзеліс А.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**ВПЛИВ УМОВ ФОРМУВАННЯ МУЛЬТИШАРОВИХ ПОКРИТТІВ (Zn-Ni)<sub>1</sub>/(Zn-Ni)<sub>2</sub> НА ЇХ МЕХАНІЧНУ ТА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ**

Покриття сплавом цинк-нікель використовують для захисту сталевих виробів від корозії. Оскільки властивості таких покриттів істотно залежать від умов їх отримання, необхідні дослідження, спрямовані на виявлення характеру цього зв'язку. Стаття присвячена електроосажденню сучасного типу покриттів – мультишарового покриття, що складається з шарів сплавів цинк-нікель різного складу завтовшки 30–60 нм. Мультишарові цинк-нікелеві покриття отримували в електроліті на основі пірофосфату двоімпульсним гальваностатичним методом. Дослідження проводили за допомогою потенціостату Elins P-45X у триелектродній комірі. Використані методи циклічної вольтамперометрії та хронопотенціометрії. Корозійну стійкість покриттів визначали поляризаційним методом. Рентгенофлуоресцентний аналіз елементного складу зразків здійснювали на спектрометрі СПРУТ. Мікротвердість покриттів визначали методом вдавнення алмазної піраміди на мікротвердомірі ПМТ-3. Показано, що з електроліту на основі пірофосфату осаджуються мультишарові покриття, які мають більш високу корозійну та механічну стійкість порівняно з одношаровими покриттями сплавами цинк-нікель такої самої сумарної товщини та хімічного складу. Збільшення співвідношення концентрацій іонів металів в електроліті на користь іонів нікелю дає змогу осаджувати мультишарові покриття сплавами Zn-Ni, більш збагачені за Ni. Мікротвердість мультишарових цинк-нікелевих покриттів, що містять нікель, від 9,84 до 22,75 мас. %, знаходиться в діапазоні 220–518 НВ, їх потенціал корозії становить від –0,96 В до –0,715 В. Мультишарові покриття, що мають надлишок нікелю щодо  $\gamma$ -фази сплаву, мають найвищу механічну та корозійну стійкість. Покриття захищають сталеву основу електрохімічно, однак швидкість їх розчинення значно нижча за цинкові, що підвищує термін експлуатації виробів.

**Ключові слова:** цинк-нікель, мультишарове покриття, корозійна стійкість, мікротвердість, пірофосфатний електроліт.

**Постановка проблеми.** Сталь є одним із найпоширеніших конструкційних матеріалів, який потребує високої корозійної стійкості у низці випадків, чого досягають зміною хімічного складу самої сталі або введенням інгібіторів у корозійне середовище, якщо це можливо, а також шляхом нанесення покриттів. Гальванічні покриття зазвичай поєднують у собі захист як від корозії, так і від механічних пошкоджень.

Цинкування є найпоширенішою гальванічною обробкою сталей. Цинк є анодним покриттям на сталі, тобто захищає її електрохімічно, але він активно розчиняється в корозійному середовищі. З метою забезпечення корозійної стійкості цинку його пасивують різними способами. Варіантом підвищення корозійної стійкості є легування цинку іншими металами. Останніми роками активно пропонується нанесення сплавів цинк-нікель.

Сплав цинк-нікель може існувати в покриттях у вигляді кількох фаз:

1)  $\eta$ -фаза (твердий розчин Ni у Zn, що містить до 1 мас. % Ni),

2)  $\delta$ -фаза (інтерметалід Ni<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub>),

3)  $\gamma$ -фаза (інтерметалід Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>),

4)  $\beta$ -фаза (інтерметалід NiZn)

5)  $\alpha$ -фаза (твердий розчин Zn у Ni) [1].

Вважається, що найбільшу високу корозійну стійкість має  $\gamma$ -фаза [2]. Для заміни покриттів кадмієм рекомендуються сплави із вмістом нікелю 10–15 мас. % нікелю [3]. Інші автори вважають, що більш корозійно стійкі покриття з вмістом нікелю до 22% [4]. Для прогнозування захисних властивостей покриттів сплавами Zn-Ni необхідний аналіз зв'язку умов їх осадження в різних електролітах із комплексом фізико-хімічних властивостей.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Формування мультишарових покриттів дає змогу суттєво підвищити функціональні та захисні властивості покриттів у порівнянні зі сплавами [5–6]. Низкою авторів запропоновані способи осадження мультишарових цинк-нікелевих покриттів із сульфатних електролітів [8–11]. Ними виявлено зниження струму корозії мультишарових покриттів порівняно з покриттями сплавами, з яких складаються ці мультишарові покриття. При

використанні комплексних електролітів можливе ще більш значне підвищення корозійної та механічної стійкості покриттів. Однак для управління властивостями мультишарових цинк-нікелевих покриттів ще мало експериментальних даних.

**Постановка завдання.** Метою досліджень було визначення залежності корозійної стійкості і мікротвердості мультишарових покриттів від умов їх формування в електроліті на основі пірофосфату.

**Виклад основного матеріалу дослідження.**  
*Методика.* Поляризаційні залежності та хронопотенціограми формування мультишарових покриттів одержані з використанням потенціостату Elins P-45X у триелектродній комірці. Електрод порівняння – насичений хлорид-срібний, з'єднаний із робочим електролітом за допомогою сольового містка. Всі потенціали наведені щодо цього електроду порівняння.

Циклічні поляризаційні залежності знімали зі швидкістю 10 мВ/с на нікелі (1 см<sup>2</sup>).

Мультишарові покриття формували на сталі Ст3 (4,5 см<sup>2</sup>), поверхню яких зачищали карбідсіліконовим папером почергово 500, 1500, 2000 grit, знежирювали в розчині Лабоміду, активували у HCl та промивали.

Склад електролітів для нанесення мультишарових покриттів: Ni<sup>2+</sup> – 0,15 М; Zn<sup>2+</sup> – 0,15 М; P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> – 0,62; Cit<sup>3-</sup> – 0,15 М (електроліт E1); Ni<sup>2+</sup> – 0,10 М; Zn<sup>2+</sup> – 0,20 М; P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> – 0,62; Cit<sup>3-</sup> – 0,15 М (електроліт E2). Значення рН електролітів контролювали рН-метром СТ-6020А.

Мікротвердість покриттів визначали за допомогою мікротвердоміру ПМТ-3. Елементний склад покриттів визначали рентгенофлуоресцентним методом за допомогою спектрометру СПРУТ. Корозійну стійкість досліджували в розчині 3,5% NaCl. Потенціал корозії визначали після витримки в цьому розчині протягом 15 хв.

*Результати досліджень.* Для оцінки швидкості катодних і анодних процесів у досліджених електролітах отримували циклічні поляризаційні залежності (ЦВА) (рис. 1 та 2). Розгортку потенціалу починали від стаціонарного потенціалу в катодному напрямі, потім, після досягнення густини струму 100 мА/см<sup>2</sup>, – в анодному напрямі до потенціалів початку розчинення нікелю. В електроліті E1 осадження металів починається при потенціалі –1,0 В, сумісно з виділенням водню. Катодна гілка ЦВА не має перегинів, що може свідчити як про однаковий механізм розряду сплаву у широкому діапазоні потенціалів, так і про високу швидкість виділення водню. Катодна

гілка зворотного руху розташовується нижче за гілку прямого руху, що дає змогу припустити осадження при високих густинах струму компактного покриття. Анодна гілка ЦВА свідчить про відсутність у покритті вільного цинку, оскільки він розчиняється при більш негативних потенціалах, і про розчинення цинку з  $\gamma$ -фази сплаву у першому анодному піку, в діапазоні потенціалів від –1,1 В до –0,5В, і збагаченого за нікелем осаду, який залишився на електроді після розчинення цинку [12]. Після потенціалу +0,3 В починає розчинятися нікель електроду.

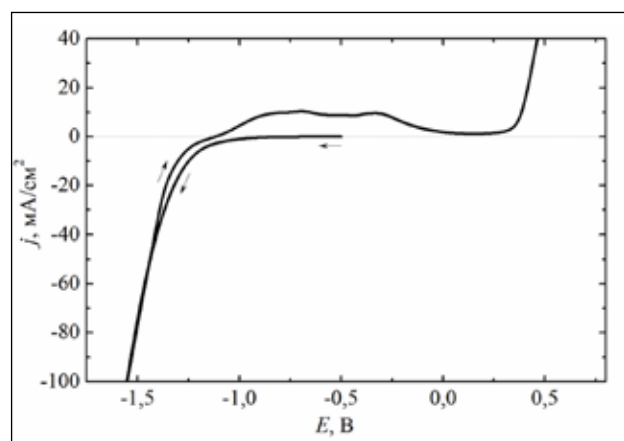


Рис. 1. Циклічна поляризаційна залежність на нікелі в електроліті E1

На катодній гілці ЦВА (рис. 2) в електроліті, що збагачений за цинком (E2), з'являється хвиля з граничним струмом 20 мА/см<sup>2</sup>. У присутності більшої кількості іонів цинку в електроліті співосадження металів починається при більш негативних потенціалах, ніж на ЦВА (рис. 1), що узгоджується з даними інших авторів про інгібуючу дію цинку щодо розряду нікелю. Більший вміст цинку в осаді, який формується на поверхні, призводить до збільшення утруднень виділення водню після граничного струму, оскільки перенапряга виділення водню на цинку нижче за перенапряга виділення водню на нікелі.

На зворотній катодній гілці ЦВА немає хвилі з граничним струмом, вона ближче за формою до зворотної гілки на рис. 1. Деполяризація процесу при високих густинах струму може бути спричинена як розвиненням поверхні, що сформовано в умовах після граничного струму, так й збільшенням в осаді вмісту нікелю з відповідною деполяризацією виділення водню. Анодна гілка також починається в області потенціалів розчинення цинку з  $\gamma$ -фази сплаву. На відміну від ЦВА на рис. 1, осад, отриманий за катодний період, не встиг при цій швидкості (10 мВ/с) розчинитися

до початку розчинення нікелю основи. Більша, ніж на рис. 1, площа під анодною гілкою ЦВА свідчить про більш високий вихід за струмом електроосадження покриттів у цьому електроліті, який є тому більш продуктивним.

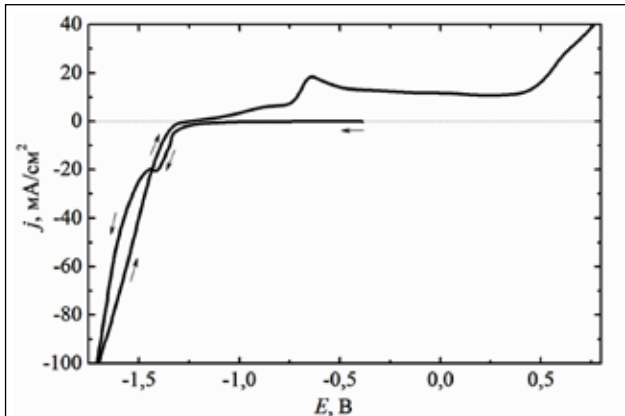


Рис. 2. Циклічна поляризаційна залежність на нікелі в електроліті E2

Мультишарові покриття формували в гальваностатичному двоімпульсному режимі. Кількість електрики під час осадження кожного шару усіх зразків була однаковою. З огляду на різницю у виході за струмом під час осадження різних

покриттів, товщина шарів, складників мультишарових покриттів, знаходилася в діапазоні 30–60 нм. Сумарна товщина мультишарових покриттів становила не менш ніж 10 мкм. Основні шари осаджували при густині струму нижче граничної, інші шари, додаткові – при густині струму вище граничної, при цьому кількість електрики у процесі осадження основного та додаткового шарів була рівною. Основні шари мультишарових покриттів МП1 і МП2, які отримували в електроліті E1, мали склад, близький до складу  $\gamma$ -фази, додаткові містили надлишок нікелю. Для порівняння одержали покриття МП3 в електроліті E2, в якому покриття, крім  $\gamma$ -фази, мали надлишок цинку.

На рис. 3 наведено хронопотенціограму формування мультишарового покриття МП3. Діапазон потенціалів осадження шарів охоплює майже всю зону потенціалів ЦВА в цьому електроліті (див. рис. 2). На початку формування мультишарового покриття (рис. 3а) значення потенціалу осадження шарів дещо змінюються, що пов'язано з перекриванням поверхні сталі. У подальшому потенціали осадження основного та додаткового шарів стабілізуються.

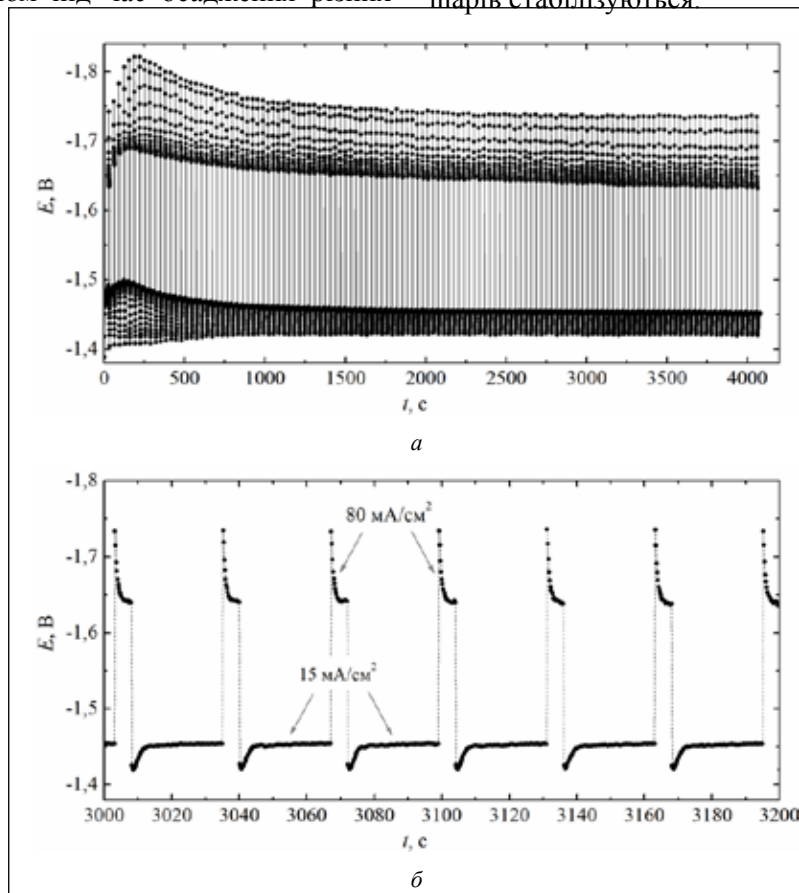


Рис. 3. Хронопотенціограма формування мультишарового покриття МП3

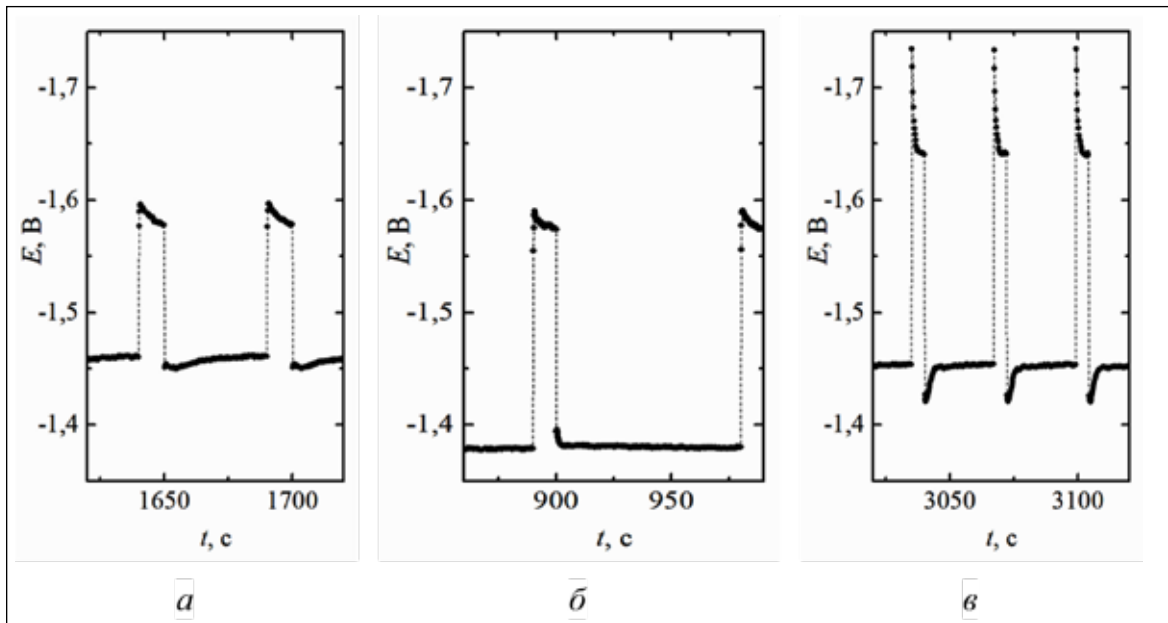


Рис. 4. Частини хронопотенціограм формування мультишарових покриттів МП1 (а), МП2 (б), МП3 (в)

Після виходу на стабільний режим потенціал осадження основного шару (рис. 3б) щоразу виходить на постійне значення протягом 4 с (лише 15% часу осадження цього шару), додаткового шару – за 2 с (40% часу осадження шару).

На рис. 4 порівняно частини хронопотенціограм осадження мультишарових покриттів. На відміну від покриття МП3 (рис. 4в), в електроліті ЕІ шари осаджуються в умовах коливань струму в меншому діапазоні потенціалів (рис. 4а, 4б), що, можливо, відображає більш чітке розмежування шарів.

Значення мікротвердості покриттів та потенціалу корозії наведено у табл. 1. Вони є вищими порівняно з одношаровими покриттями сплавом цинк-нікель аналогічного елементного складу [13]. Мікротвердість покриттів вище у разі більшого вмісту в них нікелю. Потенціал корозії в розчині NaCl (3,5%) зміщується в електропозитивну сторону в разі збільшення вмісту нікелю в покритті, при цьому він залишається більш негативним порівняно із потенціалом сталі в цьому розчині (-0,61 В).

Більш збагачене за цинком покриття МП3 розчиняється (рис. 5, кр. 1) з високою швидкістю аж до потенціалу розчинення сталі у хлориді натрію, що передбачає активний захист сталевій поверхні. Але ця швидкість значно менша не тільки порівняно з цинковим покриттям, але й порівняно з одношаровими покриттями сплавом Zn-Ni тієї самої товщини та того самого елементного складу.

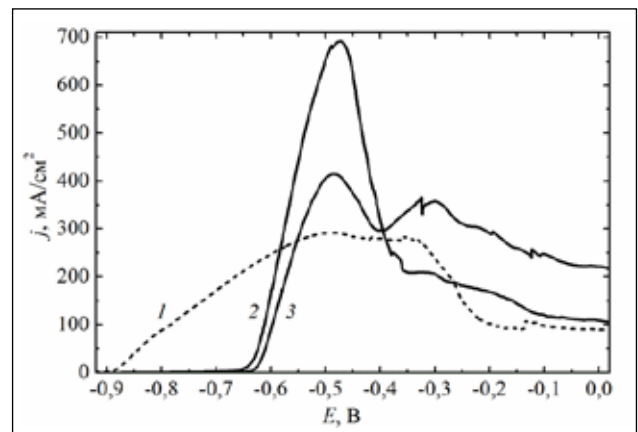


Рис. 5. Анодні поляризаційні залежності розчинення мультишарових покриттів МП3 (1), МП2 (2) та МП1 (3) у розчині 3,5% NaCl

Таблиця 1

**Характеристика мультишарових покриттів**

Зразок	Вміст Ni у покритті, %	Мікротвердість, HV	Потенціал корозії, мВ
МП1	22,6	518	-715
МП2	19,7	403	-824
МП3	9,8	220	-960

Покриття МП1 та МП2, більш збагачені нікелем, будуть значно довше захищати сталеву поверхню в умовах низької швидкості свого розчинення до досягнення потенціалу розчинення сталі (кр. 2 та 3). Надлишок нікелю в покритті МП1 порівняно з покриттям МП2 сприяє меншій

швидкості розчинення покриття та збільшенню терміну експлуатації виробів із цим покриттям.

**Висновки.** З електроліту на основі пірофосфату осаджуються мультишарові покриття, що складаються з шарів сплавів цинк-нікель завтовшки 30–60 нм. Збільшення співвідношення концен-

трацій іонів металів в електроліті на користь іонів нікелю дає змогу осаджувати мультишарові цинк-нікелеві покриття, більш збагачені нікелем. Мультишарові покриття, що мають надлишок нікелю щодо  $\gamma$ -фази сплаву, мають найвищу механічну та корозійну стійкість.

#### Список літератури:

1. Conrad H., Corbett J., Golden T. D. Electrochemical deposition of  $\gamma$ -phase zinc-nickel alloys from alkaline solution. *ECS Transactions*. 2011. Vol. 33(30). P. 85–95.
2. Lotfi N., Aliofkhaezai M., Rahmani H., Darband G.B. Zinc–Nickel Alloy Electrodeposition: Characterization, Properties, Multilayers and Composites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018. Vol. 54(6). P. 1102–1140.
3. Feng Z., An M., Ren L., Zhang J., Yang P., Chen Z. (2016). Corrosion mechanism of nanocrystalline Zn–Ni alloys obtained from a new DMH-based bath as a replacement for Zn and Cd coatings. *RSC Advances*. Vol. 6(69). P. 64726–64740.
4. El Hajjami A., Gigandet M.P., De Petris-Wery M., Catonne J.C., Duprat J.J., Thiery L., Raulin F., Pommier N., Starck B., Remy P. Characterization of thin Zn-Ni alloy coatings Electrodeposited on low carbon steel. *Applied Surface Science*. 2007. Vol. 254(2). P. 480–489.
5. Спосіб електроосадження мультишарового цинк-нікелевого покриття: пат. 127761 Україна: МПК (МПК8) C25D3/56, 5/10, 5/18; заявл. 09.02.2018; опубл. 27.08.2018, Бюл. № 16.
6. Maizelis A., Bairachniy B. Multilayer nickel-copper metal hydroxide coating as cathode material for hydrogen evolution reaction. *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings*. A.D. Pogrebnjak, V. Novosad. Singapore, 2018. P. 97–107.
7. Майзеліс А.А., Байрачний Б.И., Трубникова Л.В., Иващенко В.Н., Сорочинский В.М. Равномерность мультислойных Cu/(Ni-Cu) покрытий по толщине. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012. Т. 4/5 (58). С. 21–24.
8. Bahadormanesh B., Ghorbani M. Ni-P/Zn-Ni compositionally modulated multilayer coatings – part 1: Electrodeposition and growth mechanism, composition, morphology, roughness and structure. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 442. P. 275–287.
9. Bahadormanesh B., Ghorbani M., Kordkolaei N.L. Electrodeposition of nanocrystalline Zn/Ni multilayer coatings from single bath: Influences of deposition current densities and number of layers on characteristics of deposits. *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 404. P. 101–109.
10. Rashmi S., Elias L., Hegde A.C. Multilayered Zn-Ni alloy coatings for better corrosion protection of mild steel. *Engineering science and technology, an international journal*. 2017. Vol. 20(3). P. 1227–1232.
11. Bahadormanesh B., Ghorbani M. Electrodeposition of Zn–Ni–P compositionally modulated multilayer coatings: An attempt to deposit Ni–P and Zn–Ni alloys from a single bath. *Electrochemistry Communications*. 2017. Vol. 81. P. 93–96.
12. Maizelis A., Bairachny B. Voltammetric analysis of phase composition of Zn-Ni alloy thin films electrodeposited from weak alkaline polyligand electrolyte. *Journal of nano- and electronic physics*. 2017. Vol. 9. No. 5. P. 05010.
13. Ghaziof S., Gao W. Electrodeposition of single gamma phased Zn-Ni alloy coatings from additive-free acidic bath. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 311. P. 635–642.

#### Maizelis A.O. INFLUENCE OF CONDITIONS OF $(\text{Zn-Ni})_1/(\text{Zn-Ni})_2$ MULTILAYER COATINGS FORMATION ON THEIR MECHANICAL AND CORROSION RESISTANCE

Zinc-nickel coatings are used to protect steel parts from corrosion. Since the properties of such coatings essentially depend on the formation conditions, the studies to identify the nature of this relation are needed. This study is devoted to the electrodeposition of modern type of coatings – a multilayer coating consisting of layers of zinc-nickel alloys of various composition and thicknesses of 30-60 nm. Zinc-nickel multilayer coatings were obtained in pyrophosphate-based electrolyte using two-pulse galvanostatic method. The studies were conducted using Elins P-45X potentiostat in a three-electrode cell. The methods of cyclic voltammetry and chrono-potentiometry were used. Corrosive resistance of the coatings was determined by polarization method. X-ray fluorescence analysis of the elemental composition of samples was carried out using spectrometer SPRUT. Microhardness of the coatings was determined by the method of compression of the diamond pyramid using microhardness measurement instrument PMT-3. It is shown that fine crystalline and glossy multilayer coatings

*with a higher corrosion and mechanical resistance than single-layer coatings by zinc-nickel alloys of the same total thickness and chemical composition are deposited from the pyrophosphate-based electrolyte. An increase in the ratio of metal ion concentrations in the electrolyte in favor of nickel ions allows electrodeposition of multilayer coatings by Zn-Ni alloys being enriched in Ni. Microhardness of multilayer zinc-nickel coatings containing nickel from 9.84 to 22.75 wt. % is in the range of 220-518 HV, their corrosion potential is from  $-0.96\text{ V}$  to  $-0.715\text{ V}$ . Multilayer coatings with an excess of nickel in comparison with  $\gamma$ -phase of the alloy show the highest mechanical and corrosion resistance. The coating protects steel substrate electrochemically, but the dissolution rate is much lower than that of zinc leading to increases in the life of the steel parts.*

**Key words:** zinc-nickel, multilayer coating, corrosion resistance, microhardness, pyrophosphate electrolyte.