

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2021.4/28>

Гаврилова А.А.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Суровицький С.В.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Майзеліс А.О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

СПВОСАДЖЕННЯ ЦИНКУ З НІКЕЛЕМ У ПІРОФОСФАТНО-ЦИТРАТНОМУ ЕЛЕКТРОЛІТІ

Покриття сплавом цинк-нікель використовують як захисні в різних галузях промисловості. Стаття присвячена визначенню впливу умов електроосадження покриттів сплавом цинк-нікель з пірофосфатно-цитратного електроліту на їх властивості з метою оптимізації параметрів технологічного процесу. Об'єкт досліджень – електродні процеси в пірофосфатно-цитратному електроліті для осадження покриттів сплавом Zn-Ni. Використано методи циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії (потенціостат-гальваностат MTech PGP-550s і метод поляризаційних досліджень корозійних властивостей покриттів у 3,5% NaCl (потенціостат Elins P-45X)). Виявлено значну деполяризацію розряду цинку при співосадженні з нікелем у пірофосфатно-цитратному електроліті, а також значно більшу корозійну стійкість сплаву порівняно із цинком, осадженого з пірофосфатно-цитратного електроліту. Хронопотенціограми осадження покриттів при густині струму, яка вища за 20 мА/см², відображають збільшення потенціалу осадження в часі, що може свідчити про перевищення граничної густини струму осадження сплаву. При цій густині струму вихід сплаву максимальний. Залежність умісту в сплаві нікелю, навпаки, має мінімум при густині струму 30 мА/см². Відмічено, що покриття сплавом, яке осажене при густині струму 20 мА/см² і більше, збагачене цинком, ніж покриття, осажене при густині струму 10 мА/см², має, однак, у 1,5 рази більшу швидкість корозії в розчині 3,5% NaCl в основному за рахунок зменшення в 1,7 рази поляризаційного опору сплаву. У цьому корозійному середовищі значення стаціонарного потенціалу сталевих зразків з покриттям сплавом Zn-Ni є більш від'ємними, ніж корозійний потенціал вуглецевої сталі. Зі збільшенням товщини покриття стаціонарний потенціал у розчині 3,5% NaCl спочатку стає більш електронегативним, але потім зростає, згідно зі зміною складу покриття. Отримані дані свідчать, що покриття сплавом Zn-Ni товщиною 3–10 мкм захищають сталеву поверхню завдяки більш негативному потенціалу і здатні замінити значно більш товсті цинкові покриття.

Ключові слова: електроосадження, сплав цинк-нікель, склад покриття, корозійна стійкість, пірофосфат, цитрат.

Постановка проблеми. Цинк захищає вуглецеву сталь від корозії завдяки тому, що його потенціал є більш електронегативним за потенціал сталі, тому цинкове покриття сталевих поверхонь широко розповсюджене для захисту від корозії в різних галузях промисловості, таких як автомобільна, електрична, аерокосмічна тощо. Однак для досягнення високого рівня захисту й збільшення терміну експлуатації в корозійних середовищах цинкове покриття має бути досить

товстим (товщиною зазвичай вище 25 мкм). Збільшення товщини покриття зменшує, наприклад, зварюваність і пластичність сталевих листів під тиском [1]. Це призводить до потреби в більш тонких покриттях із покращеними порівняно із цинком властивостями,

Покриття електроосадженими сплавами цинку та нікелю мають особливо високу корозійну стійкість і кращу морфологію поверхні, ніж чистий цинк [2]. Аерокосмічна промисловість робить акцент на

цинк-нікелевих сплавах як альтернативі токсичним кадмієвим покриттям. Докладаються зусилля щодо заміни кадмію через отруєння саме металом, водневу крихкість і запобігання використанню цінної ванни при його електроосажденні. Тому проведено багато досліджень корозійних властивостей покриттів Zn-Ni залежно від умов їх осаждення [3].

Покриття із цинк-нікелевих сплавів, окрім використання в сталевих кузовах автомобілів [3], розглядаються й для інших застосувань, таких як електрокаталізатори [4], електроди для водневого електролізу [5], покриття для зварювання сталевих дроту, в аерокосмічній галузі й електроніці. Досліджують осаждення цинк-нікелевих покриттів на електротехнічних і будівельних виробках [1], навіть на алюмінієвих сплавах.

Тому створення електролітів для осаждення покриттів сплавом Zn-Ni, які є анодними щодо сталевих поверхонь і мають підвищені корозійні властивості, є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Електроосаждення бінарних сплавів відбувається тоді, коли їх потенціали відновлення з простих іонів близькі або коли додаються ліганди, які утворюють із металами комплекси з різними константами рівноваги.

Електроліти для осаждення покриттів цинк-нікелевими сплавами можна класифікувати на дві основні категорії: кислі (сульфатні, хлоридні, хлораміакатні, ацетатні, цитратні [6; 7]) і лужні (пірофосфатні, діетаноладіамінові, триетаноламінові [8]). Сплавотворення цинку з нікелем має аномальний характер, оскільки Zn, менш благородний метал, осаджується переважно. У лужних електролітах цей характер проявляється більшою мірою [9].

Залежно від вмісту Ni цинк-нікелеві сплави мають різні фази. Як захисний шар від корозії для електроактивної сталі або інших металевих деталей в агресивних середовищах зазвичай використовується гальванічна γ -фаза сплаву Zn-Ni [10; 11], яка має вміст Ni від 15,4 до 24,0 мас. %. Ця фаза має вищу корозійну стійкість, кращі механічні характеристики (твердість, пластичність, зносостійкість і зварюваність) і вищу термостійкість, ніж чистий Zn або інші сплави з Zn.

Використання двох лігандів в електролітах для осаждення сплавів здатне значно покращувати властивості покриттів [12; 13], тому становить інтерес дослідження характеристик покриттів, що отримують у пірофосфатному електроліті з уведенням додаткового ліганду – цитрату, який, окрім того, використовують і як буферну речовину, блискоутворювач і вирівнювач.

Постановка завдання. Метою досліджень було визначення впливу товщини й густини струму осаждення покриттів сплавом Zn-Ni з пірофосфатно-цитратного електроліту на їх вихід за струмом, склад і корозійні характеристики.

Виклад основного матеріалу. Методика. Циклічні вольтамперні залежності (ЦВА), хронопотенціограми одержані за допомогою потенціостату MTEch PGP-550s, корозійні діаграми – Elins P-45X. Швидкість розгортки потенціалу становила 2–10 мВ/с.

Використовували електроди з платини з робочою площею поверхні $S = 1 \text{ см}^2$, які анодно травили в борфторидній кислоті й катодно відновлювали в розчині сульфату натрію. Покриття сплавом Zn-Ni для визначення їх складу та виходу за струмом осаджували на електроди, виготовлені з міді. Для визначення корозійних властивостей покриттів їх осаджували на зразки з вуглецевої сталі Ст. 3 з робочою поверхнею (1,5×1,5) см. Сталеві зразки зачищали силікон-карбідним папером 500–1000 grit, за необхідності знежирювали в розчині лабоміду, травили в розчині HCl протягом 10–5 с. Потім промивали водопровідною та дистильованою водою, додатково зачищали наждачним папером 1000–3000 grit до дзеркального блиску, повторно промивали й сушили. Як допоміжний електрод використовували пластину з платини. Електродом порівняння застосовували насичений хлорид-срібний електрод, стосовно якого наведені потенціали. Дифузійний потенціал усували за допомогою сольового містка, заповненого насиченим розчином KCl з агар-агаром.

Для приготування електролітів використовували концентровані розчини компонентів, що входять до електролітів, склад яких наведено в таблиці 1. Усі реактиви розчиняли в дистильованій воді. Значення рН 8,5 електролітів підтримували додаванням гідроксиду калію або сульфатної кислоти та контролювали в процесі експлуатації кожної порції електроліту за допомогою рН-метра СТ-6020А.

Таблиця 1
Склади досліджуваних електролітів

Компонент	Склад електроліту, моль/дм ³	
	1	2
Нікелю сульфат NiSO ₄ ·5H ₂ O	–	0,12
Цинку сульфат ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,2	0,08
Калію пірофосфат K ₄ P ₂ O ₇	0,4	0,4
Калію цитрат K ₃ Cit	0,10	0,10
Калію хлорид KCl	0,2	

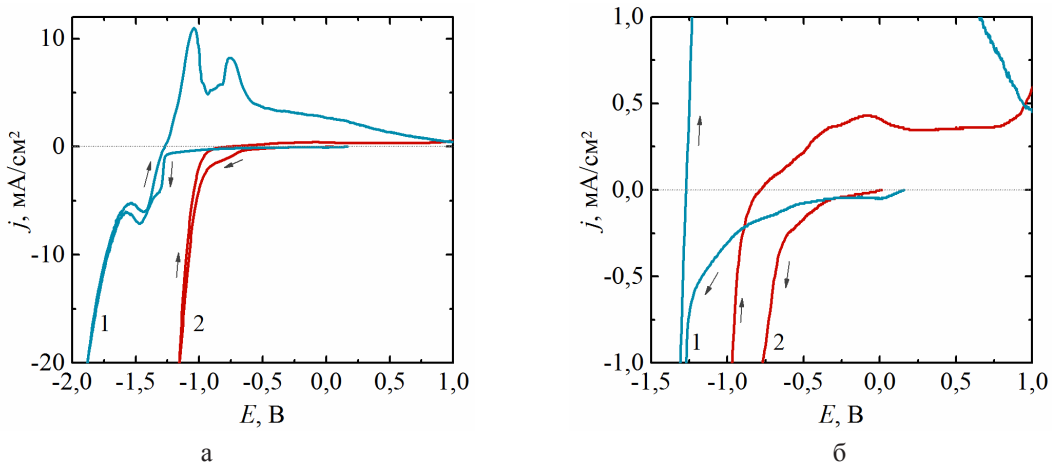
Вихід за струмом покриттів визначали гравіметричним методом. Аналіз елементного складу зразків сплаву здійснювали на спектрометрії СПРУТ. Аналіз фазового складу здійснювали методом рентгенівської дифрактометрії за допомогою установки типу ДРОН.

Результати досліджень. На рис. 1 показано порівняння ЦВА в полілігандних пірофосфатно-цитратних електролітах цинкування та для осадження сплаву Zn-Ni. Присутність іонів нікелю (катодна гілка кр. 2 рис. 1а) деполяризує виділення цинку й суттєво полегшує виділення водню, оскільки перенапряга його виділення на нікелі набагато менша, ніж на цинку. Вільного цинку в сплаві при осажденні до 20 мА/см² немає, оскільки потенціал початку анодної гілки на ЦВА в електроліті для осадження сплаву є суттєво більш позитивним, ніж на ЦВА в електроліті цинкування (рис. 1 б). Анодний пік на ЦВА в електроліті для нане-

сення сплаву відповідає розчиненню фази, збагаченої цинком, а фаза, збагачена нікелем, окислюється при більш позитивних потенціалах. Низьке співвідношення кількості електрики під анодними піками щодо кількості електрики під катодними гілками ЦВА, а також форма кривої 2 свідчать про неповне розчинення осаду й високий корозійний опір цього матеріалу в цьому електроліті.

При зниженні швидкості розгортки потенціалу (кр. 1, рис. 2 а) катодний процес утруднюється (поляризація збільшується), що свідчить про збагачення осаду більш негативним цинком, на якому менша перенапряга виділення водню. Про це свідчить і значне збільшення кількості електрики під анодними піками в ділянці розчинення збагаченого цинком осаду (кр. 1, рис. 2 б).

Хронопотенціограми гальваностатичного осадження сплаву на електроді з міді (рис. 3 а) також свідчать про збагачення осаду цинком з часом



Швидкість розгортки потенціалу – 10 мВ/с.
 Рис. 1. ЦВА на Pt у пірофосфатно-цитратних електролітах № 1 для осадження цинку (1) і № 2 для осадження сплаву Zn-Ni (2)

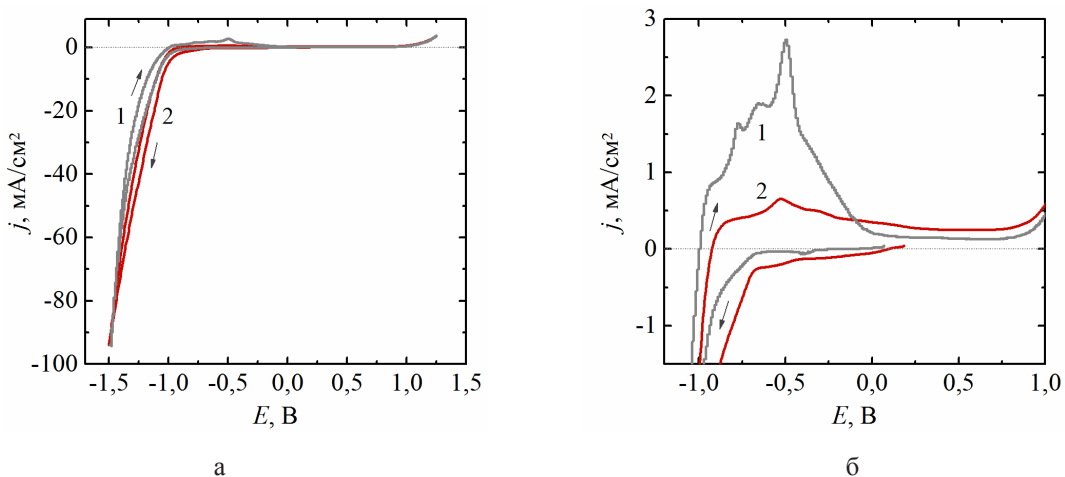


Рис. 2. ЦВА на Pt в електроліті № 2 для осадження сплаву Zn-Ni зі швидкістю розгортки потенціалу, мВ/с: 1 – 2; 2 – 10

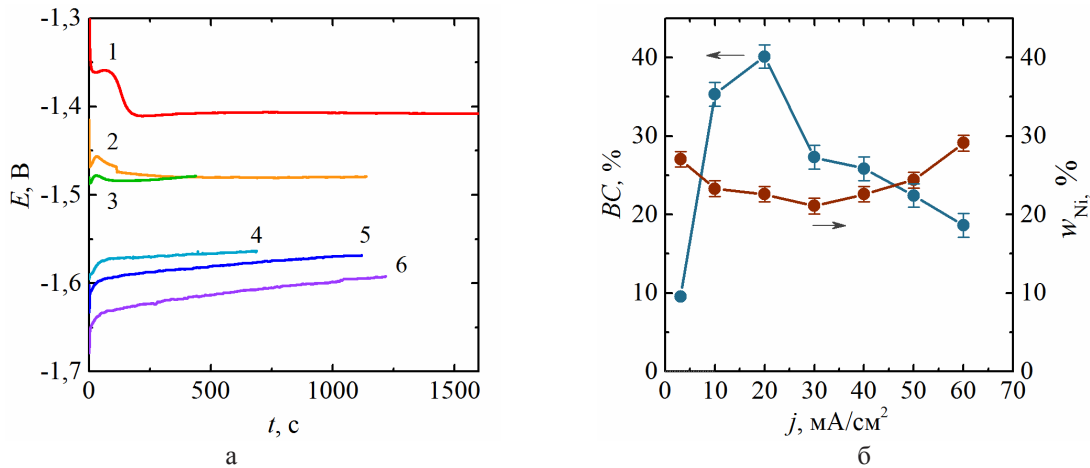


Рис. 3. Хронопотенціограми (а) осадження сплаву Zn-Ni з пірофосфатно-цитратного електроліту № 2 при густині струму, mA/cm²: 1 – 3; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 50; 6 – 60, і залежності виходу сплаву за струмом (1б) і вмісту нікелю в осаді (2 б) від густини струму осадження

Таблиця 2

Корозійні характеристики покриттів сплавом Zn-Ni

j_k , mA/cm ²	R_p , Ом	$E_{ст}$, В	b_k , мВ	b_a , мВ	$j_{кор}$, мкА/см ²
10	417	-0,855	98	54	36,5
20	247	-0,875	85	50	55,2

осадження. При густині струму до 20 mA/cm² (кр. 1–3) потенціал осадження зсувається в бік більш електронегативних значень потенціалу з часом. Починаючи з 30 mA/cm² у перші секунди потенціал є найбільш негативним, з часом повільно зсувається в бік позитивних значень (кр. 4–6), що може свідчити про перевищення граничної густини струму виділення сплаву.

Залежність ВС сплаву від густини струму має максимум при густині струму 20 mA/cm² (рис. 3 б, кр. 1). При більш низькій густині струму зниження ВС пов'язано, імовірно, зі збагаченням осаду нікелем (кр. 2), на якому перенапряга виділення водню нижча, і його внесок стає вищим. При більш високій густині струму зростає як уміст нікелю, так і частка виділення водню порівняно з часткою струму, що витрачається на виділення сплаву. В обох випадках у покритті, окрім γ -фази, з'являються фази, збагачені нікелем.

Стационарний потенціал $E_{ст}$ сплаву, осадженого на сталеву поверхню, при підвищенні густини струму j_k його осадження зсувається в бік негативних значень (рис. 4), що знаходиться згідно зі зменшенням вмісту нікелю в цьому діапазоні густини струму (кр. 2, рис. 3 б).

Зі збільшенням вмісту цинку (зі збільшенням густини струму) знижується поляризаційний опір покриття R_p і збільшується густина струму його корозії $j_{кор}$ (таблиця 2).

Первинний, тонкий, шар покриття сплавом має підвищений уміст нікелю, потім покриття збагачується цинком, але внаслідок більш тривалого електролізу виділення в сплав цинку гальмується й покриття починає збагачуватися нікелем (рис. 5 а).

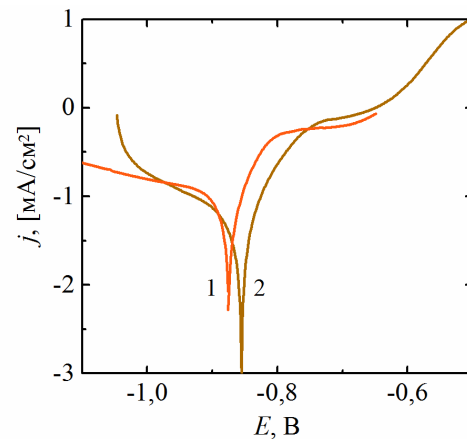


Рис. 4. Корозійні діаграми в розчині 3,5% NaCl сталевих зразків із покриттям сплавом Zn-Ni, що осаджене при густині струму, mA/cm²: 1 – 20; 2 – 10

Зі збільшенням товщини покриття стаціонарний потенціал у розчині 3,5% NaCl спочатку стає більш електронегативним, але потім зростає (рис. 5 б), що знаходиться згідно зі зміною складу покриття, а також зі зменшенням вкладу потенціалу сталеві основи в змішаний потенціал зразків з покриттям.

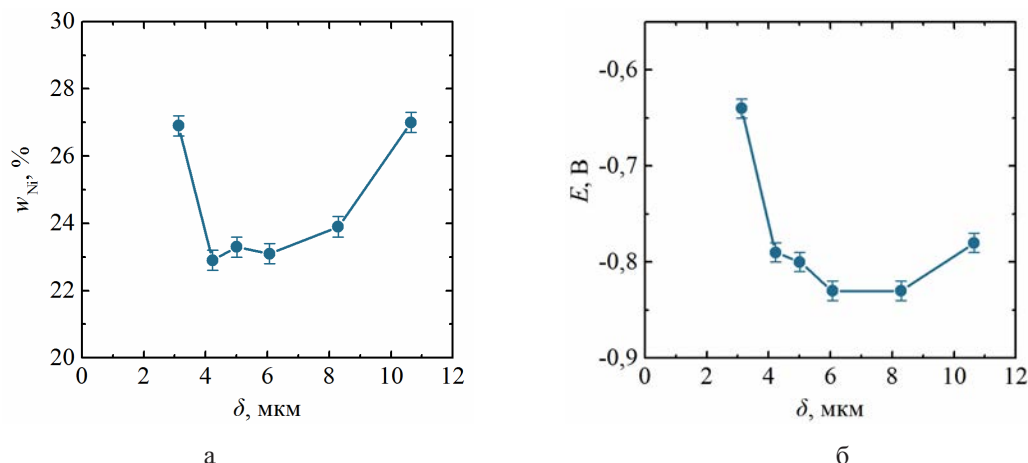


Рис. 5. Залежність вмісту Ni (а) і стаціонарного потенціалу в розчині 3,5% NaCl (б) покриття Zn-Ni, що осаджене при густині струму 20 мА/см², від його товщини

Висновки. Виявлено значну деполяризацію розряду іонів цинку при співосажденні з нікелем у пірофосфатно-цитратному електроліті, а також значно більшу корозійну стійкість сплаву порівняно із цинком у цьому електроліті. При зменшенні швидкості розгортки потенціалів в умовах ЦВА сплав, осаджений у такому же діапазоні потенціалів, збагачується цинком.

Збільшення густини струму осадження сплаву понад 20 мА/см² призводить до збільшення потенціалу осадження в часі, що може свідчити про перевищення граничної густини струму осадження сплаву. Вихід сплаву за струмом макси-

мальний при густині струму 20 мА/см², уміст у сплаві нікелю мінімальний при 30 мА/см².

Покриття сплавом, що осаджене при густині струму 20 мА/см², має в 1,5 рази більшу швидкість корозії в розчині 3,5% NaCl, ніж покриття, осаджене при 10 мА/см², в основному за рахунок зменшення в 1,7 рази поляризаційного опору сплаву, що більш збагачений цинком. Стаціонарний потенціал у цьому корозійному середовищі сталевих зразків з покриттям сплавом різної товщини змінюється згідно зі зміною складу покриття, а також зі зменшенням з товщиною вкладу більш позитивного потенціалу сталеві основи.

Список літератури:

1. Zinc-nickel alloy electrodeposition: characterization, properties, multilayers and composites / N. Lotfi, M. Aliofkhaezraei, H. Rahmani, Gh. Barati Darband. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018. Vol. 54. № 6. P. 1102–1140.
2. Basavanna S., Naik Y.A. Electrochemical studies of Zn-Ni alloy coatings from acid chloride bath. *Journal of applied electrochemistry*. 2009. Vol. 39. № 10. P. 1975–1982.
3. Cyanide formation in zinc-nickel electroplating / B. Sonntag, B. Dingwerth, R. Vogel, B. Scheller. *Galvanotechnik*. 2010. Vol. 101. № 5. P. 992–996.
4. Sheela G., Pushpavanam M., Pushpavanam S. Zinc-nickel alloy electrodeposits for water electrolysis. *International journal of hydrogen energy*. 2002. Vol. 27. № 6. P. 627–633.
5. Müller C., Sarret M., Benballa M. Some peculiarities in the codeposition of zinc-nickel alloys. *Electrochimica Acta*. 2001. Vol. 46. № 18. P. 2811–2817.
6. Effects of Silica Nanoparticle Co-Deposition on Macrothrowing Power of Zinc-Nickel Alloy Plating from an Acid Sulfate Bath / M. Hino, K. Murakami, K. Muraoka, N. Nagata, T. Kanadani. *Materials Transactions*. 2015. P. M2014329.
7. Effect of diethanolamine and triethanolamine on the properties of electroplated Zn-Ni alloy coatings from acid bath / O. Hammami, L. Dhouibi, P. Berçot, E.M. Rezrazi, E. Triki. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2013. Vol. 91. № 1. P. 19–26.
8. Electrodeposition Behavior of a Zn-Ni Alloy in an Alkaline Zincate Solution / H. Nakano, S. Arakawa, Y. Takada, S. Oue, S. Kobayashi. *Materials Transactions*. 2012. Vol. 53. № 11. P. 1946–1951.
9. Chandrasekar M.S., Srinivasan S., Pushpavanam M. Properties of Zinc alloy electrodeposits produced from acid and alkaline electrolytes. *Journal of solid state electrochemistry*. 2009. Vol. 13. № 5. P. 781–789.
10. Gamma-phase Zn-Ni alloy deposition by pulse-electroplating from a modified deep eutectic solution / C. Lei, H.F. Alesary, F. Khan, A.P. Abbott, K.S. Ryder. *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 403. P. 126434.

11. Бык Т.В., Цыбульская Л.С. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов. *НАН Беларуси*. 2002. № 1. Р. 54.
12. Maizelis A., Bairachniy B. Protection of NdFeB magnets by multilayer coating. *2019 IEEE 39th international conference on electronics and nanotechnology (ELNANO)*. IEEE, 2019. P. 596–599.
13. Електрохімічне осадження сплаву олово-цинк з цитратно-аміакатного електроліту / С.Г. Дерібо, С.А. Лещенко, В.П. Гомозов, Ю.І. Коваленко. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія «Хімія, хімічна технологія та екологія». 2021. № 1 (5). С. 69–75.

Havrylova A.A., Surovitskiy S.V., Maizelis A.O. ZINC AND NICKEL CODEPOSITION IN PYROPHOSPHATE-CITRATE ELECTROLYTE

Zinc-nickel alloy coatings are used as protective in various industries. The paper is devoted to determination of the influence of conditions of zinc-nickel alloy electrodeposition from pyrophosphate-citrate electrolyte on their properties in order to optimize the parameters of the technological process. The object of study is electrode processes in pyrophosphate-citrate electrolyte for deposition of coatings with Zn-Ni alloy. The methods of cyclic voltammetry, chronopotentiometry (MTech PGP-550s potentiostat-galvanostat) and the method of polarization studies of the corrosion properties of coatings (Elins P-45X potentiostat) are used. Significant depolarization of the zinc discharge during codeposition with nickel in the pyrophosphate-citrate electrolyte, as well as significantly greater corrosion resistance of the alloy compared to zinc deposited from pyrophosphate-citrate electrolyte. Chronopotentiograms of coatings deposition at current density higher than 20 mA/cm² show an increase in deposition potential over time, which may indicate that limiting current density of the deposition of the alloy is exceeded. At this current density, the current efficiency of the alloy is maximal. The dependence of nickel content in the alloy, on the contrary, has a minimum at a current density of 30 mA/cm². It is noted that the alloy coating, which is deposited at a current density of 20 mA/cm² and more enriched with zinc than the coating deposited at a current density of 10 mA/cm², has, however, 1.5 times higher corrosion rate in a solution of 3.5% NaCl, mainly due to 1.7 times lower polarization resistance of the alloy. In this corrosive environment, the values of the stationary potential of steel samples coated with Zn-N alloy are more negative than the corrosion potential of carbon steel. As the coating thickness increases, the steady state potential in the 3.5% NaCl solution first is more electronegative, but then increases, which is in accordance with the change in the composition of the coating. The obtained data show that coatings with Zn-Ni alloy with a thickness of 3–10 μm protect steel surface due to more electronegative potential and are able to replace much thicker zinc coatings.

Key words: electrodeposition, zinc-nickel alloy, coating composition, corrosion resistance, pyrophosphate, citrate.