

Порошковая металлургия, композиционные материалы и покрытия

УДК 621.357.7

DOI: 10.14529/met160417

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ СЛАБОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЖЕЛЕЗНЫЙ ПОДСЛОЙ

С.В. Штин, В.В. Габидулин, Л.И. Юсупова

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Покрытия цинк-никелевыми сплавами имеют большие преимущества перед многими неметаллическими покрытиями. Однако их применение на практике ограничено из-за сложного механизма протекания процессов и недостаточной их изученности. В настоящей работе исследовано влияние параметров электролиза на состав и структуру цинк-никелевых покрытий при электроосаждении их на железный подслой медной подложки из слабокислого хлоридного электролита. Химический состав электролитов контролировался методами бихроматометрического и комплексонометрического титрования. Исследование фазового состава проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Валовый состав определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV с компьютерным контролем. Установлено, что увеличение плотности тока повышает скорость осаждения сплава. Показано, что повышение температуры приводит к возрастанию доли никеля в сплаве, увеличению скорости осаждения никеля. На скорость осаждения цинка повышение температуры не влияет. При этом во всем изученном интервале температур и плотностей тока соосаждение сплава является аномальным. С ростом температуры изменяется микрорельеф поверхности – размер зерна становится меньше, а поверхность – более сглаженной. Рентгенофазовый анализ покрытий показал, что покрытия являются гомогенными твердыми растворами на основе никеля. Структура покрытий более всего соответствуют гранецентрированной кубической решетке.

Ключевые слова: электролиз; электролит; цинк; никель; сплав; соосаждение; структура покрытия.

Введение

Покрытия стальных деталей цинк-никелевыми сплавами имеют выгодное преимущество перед покрытиями никелем, цинком или часто используемыми кадмиевыми покрытиями. Никелевое покрытие способно надежно защищать железо от коррозии лишь при полной беспористости покрытия. Никелевые покрытия обычно пористы. Никель электрохимически не может защищать железо от коррозии. Цинковое покрытие не устойчиво к коррозии при высокой влажности и в атмосфере промышленных газов – на его поверхности образуется рыхлая пленка продуктов коррозии. Кадмий обладает высокой коррозионной стойкостью в большинстве агрессивных сред, а также уникальным комплексом функциональных свойств, однако высокая токсичность соединений кадмия заставляют

задуматься о возможности замены его на менее токсичные покрытия [1, 2].

Покрытия сплавом цинк-никель обладают высокой коррозионной стойкостью, а также устойчивостью к воздействию повышенной температуры. Сплавы цинк-никель обладают потенциалом более отрицательным по сравнению со сталью, что позволяет использовать данные покрытия в качестве защитно-декоративных. Однако использование цинк-никелевых покрытий ограничено из-за сложности процессов, проходящих при электроосаждении сплавов. Поэтому выявление общих закономерностей, позволяющих описать механизмы и предсказать свойства получаемого покрытия определяет научную новизну и актуальность данной темы исследования.

Электроосаждение цинк-никелевых сплавов характеризуется сложным механизмом

протекания процесса, при котором скорость осаждения более благородного металла ниже, чем менее благородного. Этот процесс получил название «аномального» соосаждения, в отличие от более распространенного «нормального» соосаждения. При «аномальном» соосаждении покрытия, полученные из электролита с эквимольными концентрациями никеля и цинка, имеют в составе значительно меньшее содержание никеля.

В работах [3, 4] установлено, что химический и фазовый состав влияет на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-никелевых покрытий.

Целью настоящей работы является изучение влияния температуры электролита и плотности тока на состав и структуру цинк-никелевого сплава, осажденного из слабокислового хлоридного электролита.

Экспериментальная часть

Осаждение цинк-никелевых покрытий проводили электрохимическим методом в гальванической ванне постоянного тока на железный подслоу медной подложки из хлоридного электролита (см. таблицу). Молярное соотношение ионов Zn(II)/Ni(II) в растворе электролита составляло 0,6. Анодами служили пластины из никеля. Перед осаждением образцы подвергались травлению в смеси неорганических кислот, затем тщательно промывались в дистиллированной воде. Состав электролитов контролировался методами бихроматометрического и комплексонометрического титрования.

Состав электролита осаждения цинк-никелевого сплава

Хлорид цинка $ZnCl_2$	54,52 г/л
Хлорид никеля $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	79,92 г/л
Борная кислота H_3BO_3	20 г/л
рН раствора	5

Исследование фазового состава проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. Валовый состав определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV с компьютерным контролем. Осаждение проводили в интервале плотностей тока $i = 1-3,5$ А/дм², при температурах $T = 20, 40, 50$ °С.

Скорость осаждения сплава и компонентов [моль/с·дм²] рассчитывали по формуле

$$v = \frac{m_i}{M_i t S},$$

где m_i , M_i – масса, г и молярная масса, г/моль для сплава или компонентов; t – время осаждения, с; S – площадь поверхности катода, дм².

На рис. 1 показана зависимость содержания никеля в сплаве (а) и соотношения Zn/Ni (б) от плотности тока и температуры. Из рис. 1, а видно, что плотность тока незначительно влияет на содержание никеля в сплаве, при комнатной температуре содержание никеля слегка увеличивается с ростом i , при повышенных температурах – чуть снижается. Влияние температуры на содержание никеля намного сильнее – при повышении темпера-

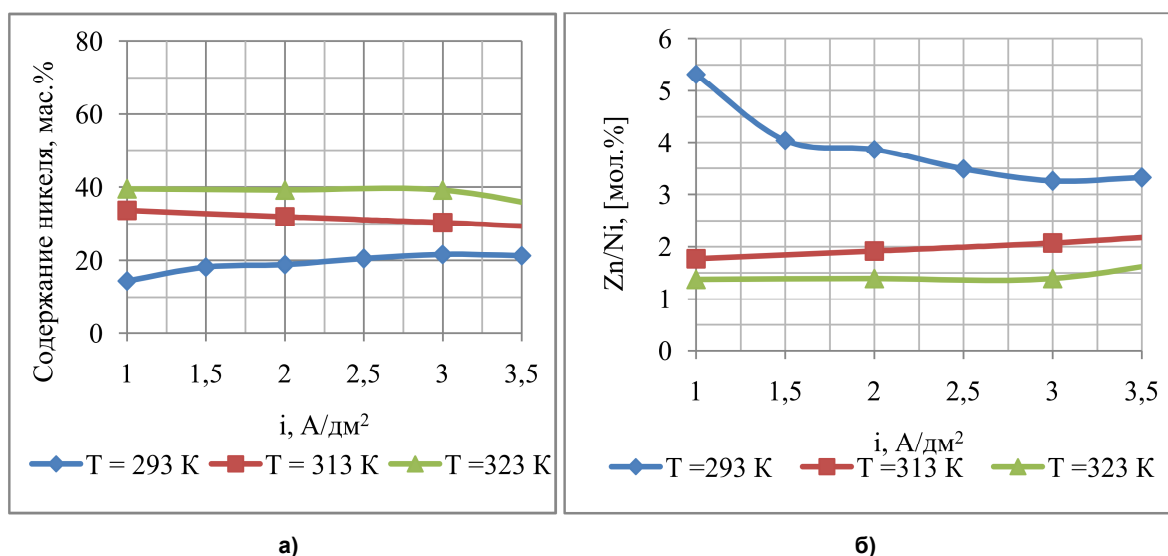


Рис. 1. Зависимость содержания никеля в сплаве (а) и соотношения Zn/Ni (б) от плотности тока и температуры

туры на 20–30 К при любой плотности тока содержание никеля возрастает в 1,5–2 раза.

Зависимости на рис. 2, б показывают, что хотя молярное отношение Zn/Ni снижается с ростом температуры, это соотношение при всех изученных температурах значительно выше, чем соотношение молярных концен-

траций Zn^{2+}/Ni^{2+} в электролите, следовательно, наблюдается «аномальное» соосаждение.

Скорости осаждения сплава и никеля приведены на рис. 2, а, б в зависимости от плотности тока и температуры. Из рис. 2, а видно, что увеличение плотности тока повышает скорость осаждения, рост температуры в

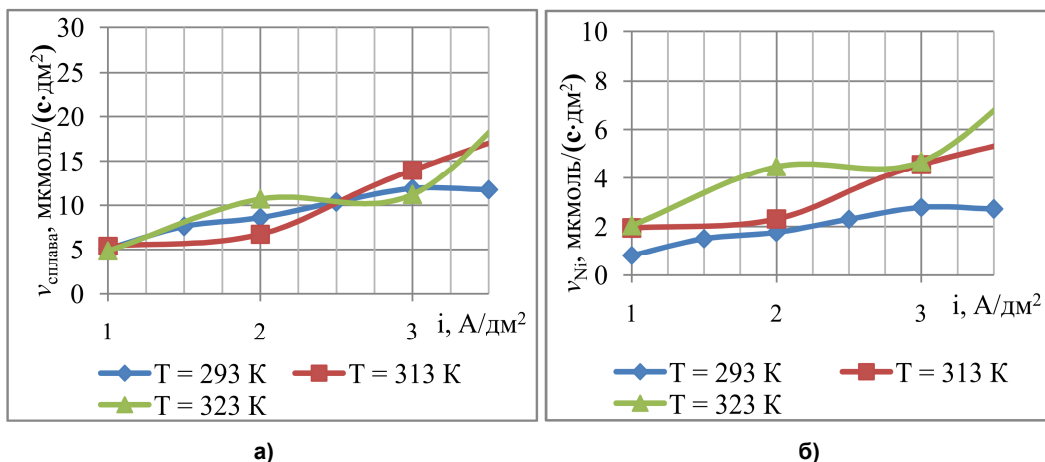


Рис. 2. Зависимость скорости осаждения сплава (а) и никеля (б) от плотности тока и температуры

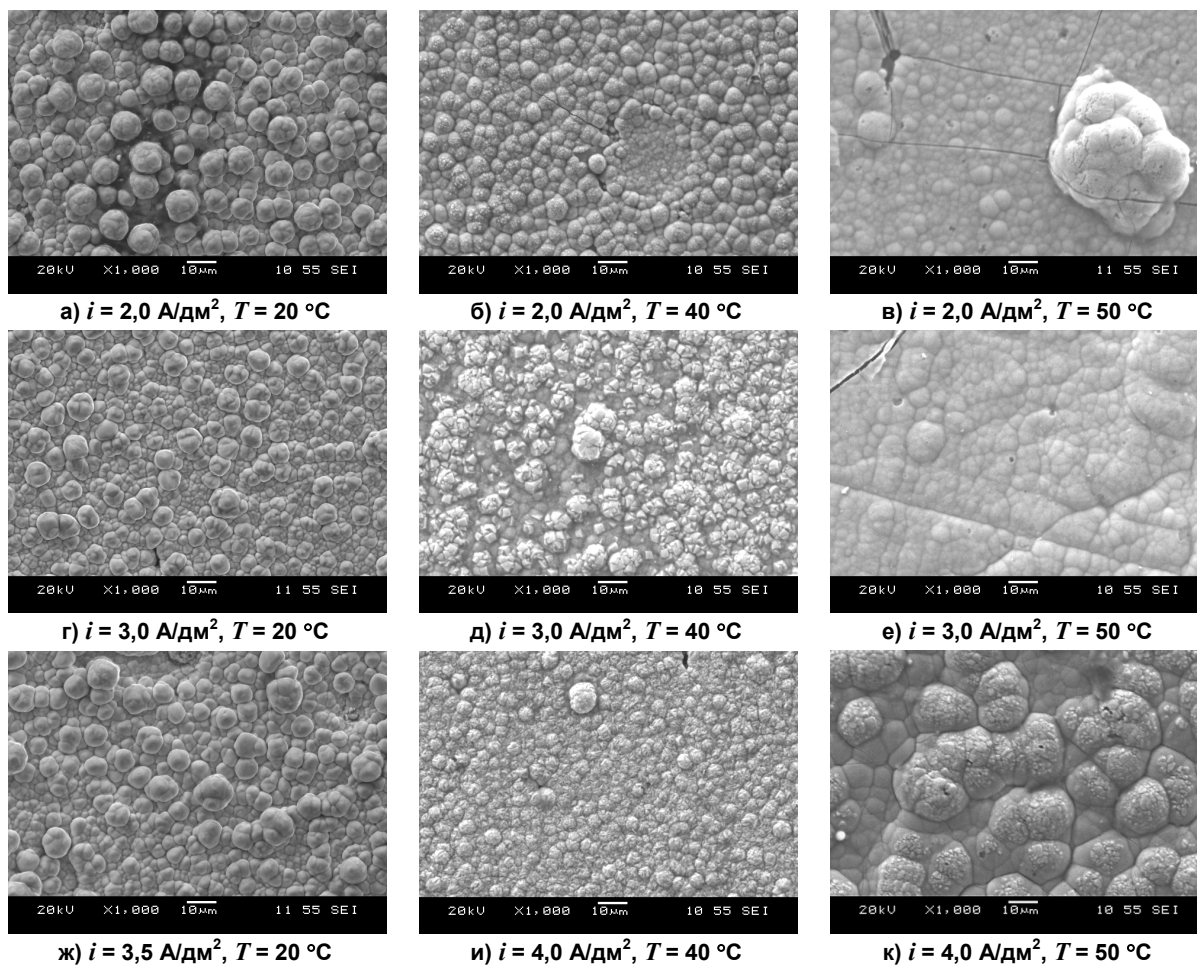


Рис. 3. Микрофотографии поверхности сплава при различных условиях осаждения

исследованном интервале плотностей тока не оказывает существенного влияния. Аналогичная тенденция наблюдается для скорости осаждения цинка в зависимости от плотности тока и температуры. Однако для осаждения никеля, как видно из рис. 2, б, влияние температуры более существенно. Возрастание температуры повышает скорость осаждения никеля, особенно заметно это влияние при низ-

ких плотностях тока, а следовательно, и при более низких скоростях осаждения.

Микрофотографии исследованных образцов, выполненные для оценки влияния температуры и плотности тока на микрорельеф поверхности осажденных покрытий, приведены на рис. 3. Анализ микрофотографий показал, что с ростом температуры изменяется вид поверхности – размер зерна становится меньше,

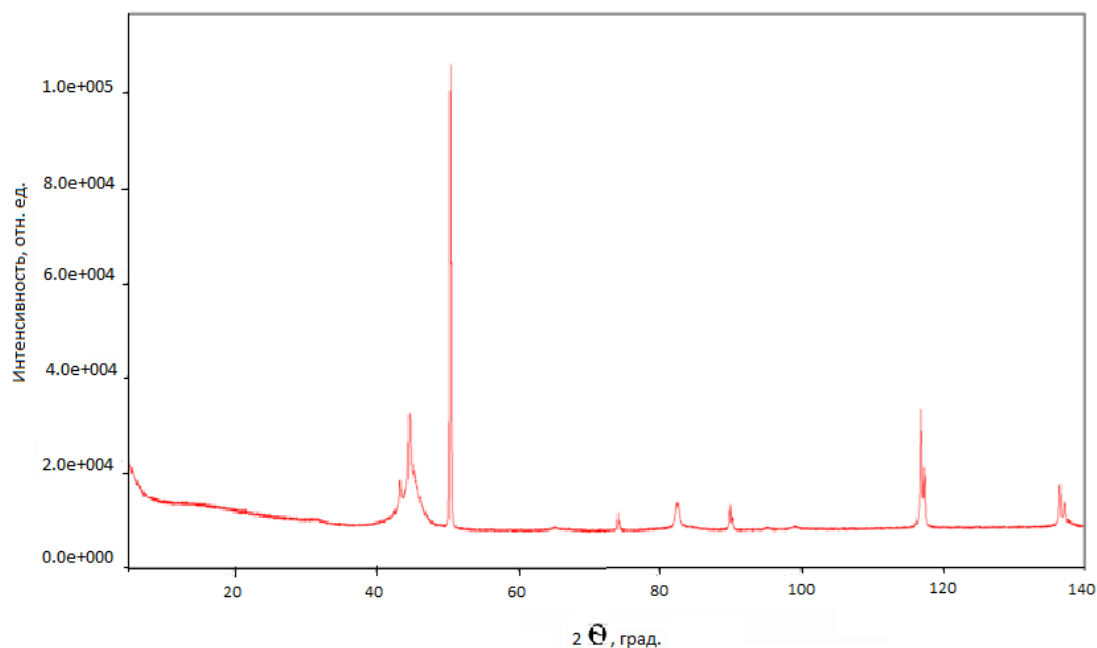


Рис. 4. Рентгенограмма осажденного покрытия с долей никеля $\omega_{Ni} = 34\%$.
Условия осаждения: $i = 5 \text{ A/дм}^2$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $t = 10 \text{ мин}$

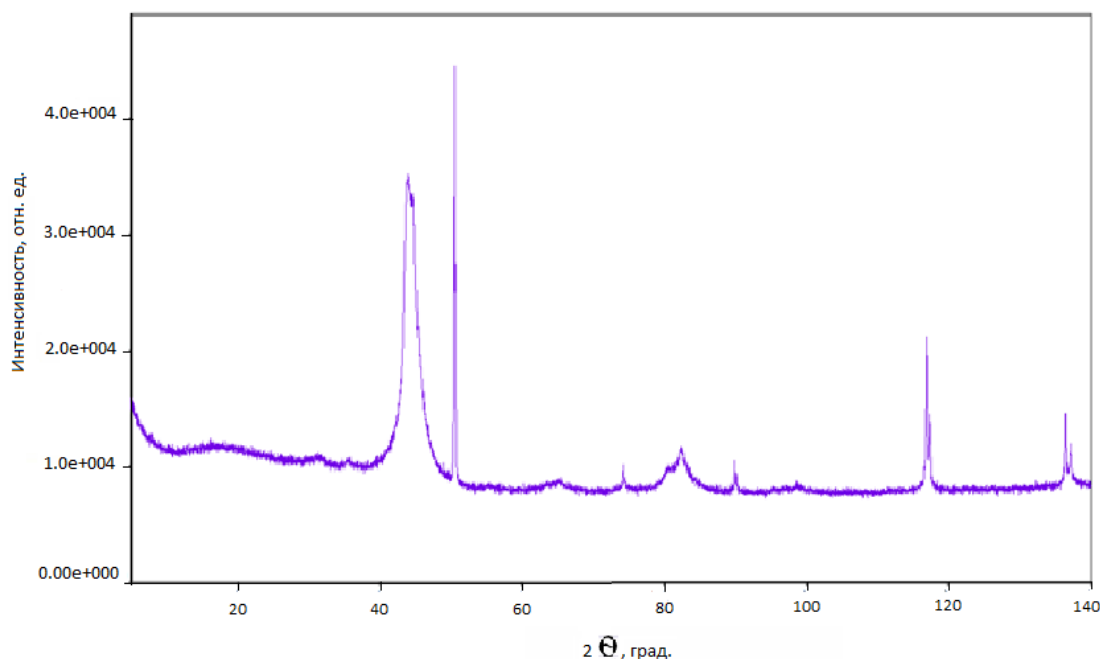


Рис. 5. Рентгенограмма осажденного покрытия с долей никеля $\omega_{Ni} = 37\%$.
Условия осаждения: $i = 1 \text{ A/дм}^2$, $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $t = 10 \text{ мин}$

а поверхность более сглаженной, на рис. 3 эта тенденция наблюдается по горизонтали слева направо. Влияние плотности тока на форму зерна проявляется в том, что при низких плотностях тока зерна имеют округлую форму, а при более высоких плотностях тока наблюдается тенденция к ограничению и образованию кристалловидных поверхностей (по вертикали).

Для определения фазового состава сплава были сняты рентгенограммы для двух образцов с покрытием, осажденным при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ мин из электролита № 2, $i = 1$ и 5 А/дм^2 с помощью дифрактометра Rigaku Ultima IV. Результаты приведены на рис. 4 и 5.

Согласно картам распределения элементов отдельные фазы неразличимы, покрытие представляется однородным. Все дифрактограммы содержат в большей или меньшей степени рефлексы меди от медной подложки, на которую проводилось осаждение. Кроме меди на всех дифрактограммах присутствуют сильно уширенные пики катодного осадка, вид которых сходен между собой. Так, оба осадка имеют максимальный рефлекс около $2\theta = 43,8\text{--}45,4^{\circ}$. Кроме этого в обоих осадках присутствуют намного более слабые рефлексы около $65,0, 82,4, 99,0^{\circ}$. Углу $2\theta = 43,32^{\circ}$ соответствует межплоскостное расстояние $2,087\text{ \AA}$, отвечающее максимальному рефлексу от плоскостей с индексами Германа – Могена (111) кубической решетки. Очевидно, что наблюдаемые на обеих дифрактограммах наиболее сильные рефлексы около $2\theta = 43,8\text{--}45,4^{\circ}$ соответствуют несколько меньшим межплоскостным расстояниям, что согласуется с меньшим атомным радиусом цинка по сравнению с никелем. Таким образом, во всех осадках преобладает фаза твердого раствора с параметром кубической ячейки $a = 3,510\text{ \AA}$. Для чистого никеля этот параметр равен $3,615\text{ \AA}$. Четыре рефлекса, по которым можно провести индентификацию кристаллической ячейки, слишком мало для ее однозначного отнесения к той или другой пространственной группе. Три наиболее сильных относятся к группе $Fm\bar{3}m$, характерной для гранцентрированной кубической решетки никеля. Таким образом, структура покрытий более всего соответствуют гранцентрированной кубиче-

ской решетке. Не следует исключать, что в образовавшихся металлических фазах важную роль при упорядочении в той или иной кристаллической форме играл водород, выделявшийся при электролизе и способный встраиваться в структуру электролитического катодного осадка.

Заключение

Исследовано влияние плотности тока и температуры на процесс электроосаждения. Установлено, что при любой температуре в исследуемом интервале увеличение плотности тока повышает скорость осаждения сплава и увеличивает толщину покрытия. Показано, что повышение температуры проявляется в возрастании доли никеля в сплаве и к увеличению скорости осаждения никеля, на скорость осаждения цинка температура не влияет. С ростом температуры изменяется микрорельеф поверхности – размер зерна становится меньше, а поверхность – более сглаженной.

Рентгенофазовый анализ покрытий показал, что структура покрытий более всего соответствуют фазе твердого раствора с гранцентрированной кубической решеткой и параметром ячейки $a = 3,510\text{ \AA}$.

Литература

1. Кудрявцев, Н.Т. Электроосаждение сплава цинк-никель / Н.Т. Кудрявцев – М.: Машиностроение, 1970. – 216 с.
2. Гаевская, Т.В. Электрохимически осажденные сплавы цинк-никель / Т.В. Гаевская, Т.В. Бык, Л.С. Цыбульская // Журнал прикладной химии. – 2003. – Вып. 10. – С. 1625–1630.
3. Гаевская, Т.В. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов / Т.В. Гаевская, Л.С. Цыбульская, Т.В. Бык // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. – Минск, 2003. – Вып. 2. – С. 100–110.
4. Цыбульская, Л.С. Особенности электрохимического осаждения покрытий цинк-никель из щелочных растворов / Л.С. Цыбульская, Т.В. Гаевская, О.Г. Пуровская // Вестник Белорусского государственного университета. Серия 2. – 2008. – № 1. – С. 13–18.

Штин Светлана Валентиновна, канд. хим. наук, доцент кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; shtinsv@susu.ru.

Габидулин Владислав Владимирович, магистрант кафедры экологии и химической технологии, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск.

Юсупова Лиана Ильдаровна, магистрант кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск.

Поступила в редакцию 30 октября 2016 г.

DOI: 10.14529/met160417

STUDY OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF ZINC-NICKEL COATINGS DEPOSITED FROM WEAKLY ACIDIC ELECTROLYTES AT IRON SUBLAYER

S.V. Shtin, shtinsv@susu.ru,

V.V. Gabidulin,

L.I. Yusupova

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

Zinc-nickel alloy coatings have great advantages over many monometallic coatings. However, their use in practice is limited due to the complex mechanism of processes that is studied insufficiently. The paper is devoted to the investigation of the electrolysis parameters on zinc-nickel coating composition and structure during electroplating at the iron underlayer of copper substrate from weakly acidic chloride electrolyte. The chemical composition of the electrolyte was monitored by dichromatometric and complexometric titration. Study of phase composition was performed using an X-ray diffractometer Rigaku Ultima IV. Gross composition was measured using a scanning electron microscope JEOL JSM-6460LV. It was found that an increase of the current density increases the rate of deposition of the alloy. Increase of temperature leads to an increase of the proportion of nickel in the alloy, and an increase in the nickel deposition rate. Zinc deposition rate is not affected by temperature. Moreover, an abnormal codeposition of the alloy was observed in the entire investigated range of temperatures and current densities. As the temperature changes, the surface of the micro-relief changes with increasing temperature, the grain size becoming smaller and the surface smoother. X-ray analysis of the coatings showed that they are a homogeneous nickel-base solid solution. Coating structure corresponds best to the face-centered cubic lattice.

Keywords: electrolysis; electrolyte; zinc; nickel; alloy; coprecipitation; coating structure.

References

1. Kudryavtsev N.T. *Elektroosazhdenie splava tsink-nikel'* [Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloy]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1970. 216 p.
2. Gaevskaya T.V., Byk T.V., Tsybul'skaya L.S. [Electrochemically Deposited Zinc-Nickel Alloys]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2003, no. 10, pp. 1625–1630. (in Russ.)
3. Gaevskaya T.V., Tsybul'skaya L.S., Byk T.V. [Formation, Structure and Properties of Electrochemically Deposited Zinc-Nickel Alloys]. *Khimicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i*

tekhnologiy [Chemical Problems of Developing New Materials and Technologies]. Issue 2. Minsk, 2003, pp. 100–110. (in Russ.)

4. Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V., Purovskaya O.G. [Peculiarities of Electrochemical Deposition of Zinc-Nickel Coatings from Alkaline Solutions]. *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya 2*, 2008, no. 1, pp. 13–18. (in Russ.)

Received 30 October 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Штин, С.В. Исследование состава и структуры цинк-никелевых покрытий, осажденных из слабокислого электролита на железный подслои / С.В. Штин, В.В. Габидулин, Л.И. Юсупова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 147–153. DOI: 10.14529/met160417

FOR CITATION

Shtin S.V., Gabidulin V.V., Yusupova L.I. Study of the Composition and Structure of Zinc-Nickel Coatings Deposited from Weakly Acidic Electrolytes at Iron Sub-layer. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2016, vol. 16, no. 4, pp. 147–153. (in Russ.) DOI: 10.14529/met160417
