

А.А. Майзелис, канд. техн. наук;  
В.М. Артеменко, доц., канд. техн. наук;  
Б.И. Байрачный, проф., докт. техн. наук;  
А.И. Любимов; С.А. Прогляда; А.В. Каплун  
НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПЛЕНОК

**Введение.** Покрытия сплавами Zn-Ni используются в качестве подслоя на стальных деталях перед осаждением никель-хромовых покрытий, для нанесения на ответственные детали авиакосмической техники вместо кадмиевых, для надежной защиты деталей из высокопрочных сталей без изменения их механических свойств и др.

Покрытия Ni-Zn («черный никель») можно лишь условно отнести к металлическим сплавам из-за наличия в покрытии гидроксосоединений, сульфидов, органических соединений. Они применяются для увеличения способности поверхности к поглощению света. Такие покрытия используют в оптической промышленности, в некоторых специальных областях машиностроения. Покрытие «черным никелем» имеет ряд существенных недостатков: низкую коррозионную стойкость, плохое сцепление с основным металлом. Поэтому покрытие «черным никелем» требуют нанесения подслоя меди или матового никеля.

Покрытия сплавами Zn-Ni при оптимальном содержании никеля (8-17%) характеризуются в 3-10 раз большей коррозионной стойкостью по сравнению с цинковыми покрытиями. С одной стороны, такие покрытия, сохраняя анодный характер защиты, по степени коррозионной защиты превосходят никелевые покрытия. С другой стороны – характеризуются большим химическим сопротивлением коррозионному разрушению по сравнению с цинковыми покрытиями.

Большинство физических и химических свойств гальванических покрытий сплавами, в том числе коррозионная стойкость и цвет, структурно чувствительны. Важнейшим параметром структуры, определяющим основные функциональные свойства сплавов, является их фазовый состав. Эффективным методом определения фазового состава пленок сплавов является анодная вольтамперометрия.

Цель данных исследований – определение влияния фазового состава пленок сплава цинк-никель на их свойства.

**Методика.** Покрытия сплавом цинк-никель осаждали из аммиакатно-глицинатного электролита [1]. Фазовый состав сплавов исследовали методом анодной вольтамперометрии на платиновом электроде площадью  $1 \text{ см}^2$ . Коррозионную стойкость покрытий определяли поляризационным методом в 3% растворе хлорида натрия.

Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата ПИ-50.1. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод (значения потенциалов на рисунках приведены по данному электроду). Вольтамперограммы получали со скоростью развертки потенциала  $50 \text{ мВ/с}$  и регистрировали в электронном виде с передачей данных на ПК.

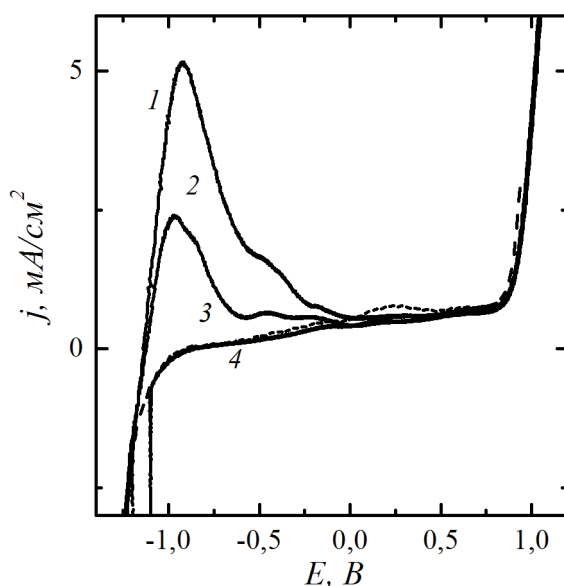
**Результаты и обсуждение.** Для выявления фазового состава пленок сплава цинк-никель их осаждали в условиях задержки потенциала в области катодной ветви потенциодинамических зависимостей, а растворяли – в ходе последующей поляризации в анодном направлении при потенциалах анодной ветви. Покрытие осаждали при различных потенциалах и различных интервалах времени.

Вольтамперограммы, иллюстрирующие изменение фазового состава покрытий, осаждаемых в диапазоне потенциалов  $-1,1 \text{ В} \dots -1,3 \text{ В}$ , в области потенциалов до предельного тока на катодной ветви, представлены на рис. 1. Начиная с потенциала  $-1,25 \text{ В}$  (кр. 2) наблюдается существенный вклад фазы, обогащенной цинком.

Анодные поляризационные зависимости, полученные в растворе хлорида натрия, свидетельствуют о существенном торможении анодного процесса на цинк-никелевом сплаве по сравнению с цинковым покрытием. Это подтверждается и уменьшением в 2 раза плотности тока коррозии, определенной по точке пересечения тафельских участков поляризационных кривых анодных и катодных процессов, полученных на цинковом покрытии и на цинк-никелевом сплаве соответственно.

В двухслойных покрытиях, состоящих из слоев цинка и цинк-никелевого сплава уже достаточно малой ( $0,2-0,6 \text{ мкм}$ ) толщины, также наблюдается увеличение поляризации при анодном растворении в растворе хлорида натрия. При этом потенциалы коррозии двухслойных покрытий все еще остаются более отрицательными, чем

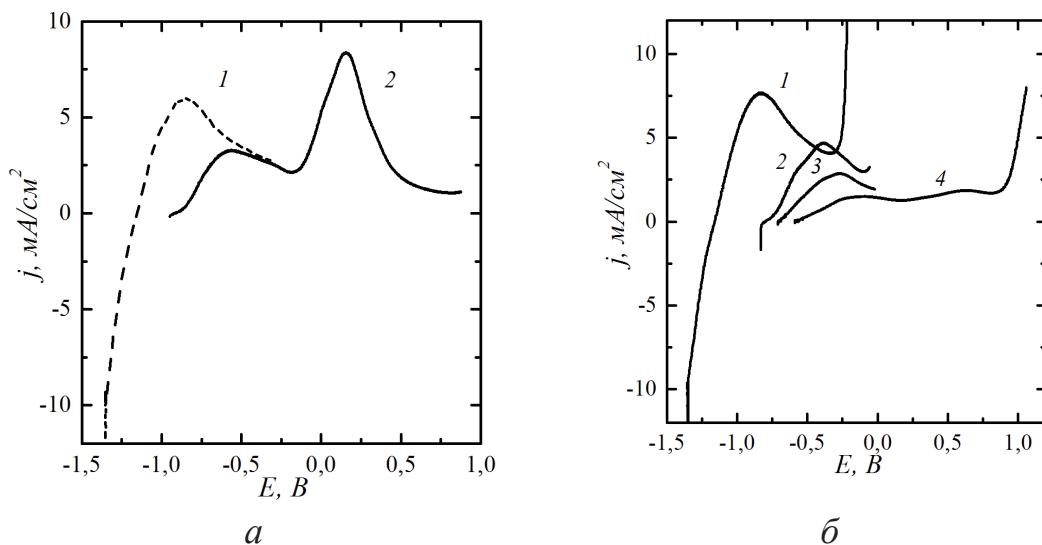
стальной основы, и при большей толщине слоя сплава, осажденного при значениях плотности тока ниже предельной.



**Рисунок 1 – Анодные вольтамперограммы растворения покрытий, осажденных в течение 50 с при потенциале, В:**  
1 – (-1,3); 2 – (-1,25); 3 – (-1,2); 4 – (-1,1).

При дальнейшем увеличении катодной поляризации, когда плотность тока становится выше предельной, в цинк-никелевом покрытии растет содержание фазы, обогащенной никелем.

На рис. 2 а представлены анодные вольтамперограммы двухступенчатого растворения тонкой пленки сплава, полученного при катодной плотности тока выше предельной. После остановки анодной вольтамперограммы при потенциале начала области растворения фазы, обогащенной никелем (кр. 1), покрытие имеет стационарный потенциал, более положительный по сравнению с потенциалом исходного покрытия (кр. 2). Вместе с тем, он остается достаточно отрицательным, т.к. из покрытия при повторном снятии снова растворяется фаза, обогащенная цинком, и только затем – фаза, обогащенная никелем. Пик растворения фазы, обогащенной цинком, в пленке большей толщины существенно снижается только в четвертой вольтамперограмме (рис. 2 б, кр. 4). При этом пик растворения фазы, обогащенной никелем, сдвигается в сторону более положительных значений потенциала при существенном снижении его площади. Это связано с большим обеднением оставшегося слоя по цинку по сравнению с тонкой пленкой. Черные никель-цинковые пленки, полученные после растворения фазы, обогащенной цинком, имеют хорошее сцепление с никелевой основой.



**Потенциал осаждения сплава –1,35 В.  
 Время осаждения, с: а – 50; б – 100.**

**Рисунок 2 – Анодные вольтамперограммы двухступенчатого (а) и четырехступенчатого (б) растворения покрытия.**

**Выводы.** Пленки сплавов Zn-Ni, осажденных в аммиакатно-глицинатном электролите поверх цинкового покрытия в диапазоне плотностей тока до предельной, повышают его коррозионную стойкость без снижения защитной способности по отношению к стальной поверхности. Это позволяет исключить из технологического процесса операцию хромирования, связанную с использованием токсичных соединений хрома.

Обработка пленок цинк-никелевых сплавов, осажденных при плотности тока выше предельной в специальном вольтамперном режиме, позволяет получать покрытие «черный никель».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Трубно́ва Л.В. Анодне розчинення тонких плівок сплаву Zn-Ni в амонійно-гліцинатному розчині / Л.В. Трубно́ва, В.М. Артеменко, А.В. Кулик, А.О. Майзеліс // Вісник НТУ «ХПІ», – С. “Хімія, хімічні технології та екологія”. – 2011. – № 59. – С. 134-137.