

ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТА НА ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ЦИНК- НИКЕЛЬ

Стальные изделия нашли широкое применение во многих отраслях промышленности благодаря высокой механической прочности, к недостаткам этого материала относится его низкая коррозионная стойкость. К достоинствам гальванического метода нанесения защитных покрытий на сталь относится обеспечение высокой адгезии к подложке, контроль толщины, возможность осаждения сплавов. Сплавы цинк-никель нашли применение, поскольку при невысоком содержании никеля в покрытии обеспечивается более высокое антикоррозионное действие по сравнению с цинковыми при сохранении жертвенного защитного механизма [1,2]. В настоящее время продолжаются исследования, направленные на повышение защитной способности гальванических покрытий. В ряде работ предложено вводить третий элемент в состав сплава цинк-никель. Гальванические покрытия, модифицированные кобальтом, характеризуются более высокой защитной способностью. Механизм действия кобальта на функциональные свойства осадка цинк-никель недостаточно изучен [2-4].

Целью настоящей работы было исследовать влияние ионов кобальта на формирование микроструктуры гальванического сплава цинк-никель и его физико-химические свойства. Электролитами служили сульфатно-глицинатные растворы [5]. Осаждение проводили на стальную подложку (Ст 45) в гальваностатическом режиме электролиза током 5-20 мА/см². Рабочая площадь катодов составляла 6 см², нерабочая поверхность изолировали цапон-лаком. Анодом служил графитовый стержень. Потенциалы приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода (х.с.э) сравнения. Электрохимические измерения выполнены с помощью потенциостата Р-8S. Состав образцов покрытий определяли с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра X-MET 7500. Микроструктурные исследования покрытия проводились путем фотографирования с помощью микроскопа Minimed XSZ-21. Массовый показатель коррозии сплавов определен путем гравиметрического анализа образцов после выдержки их в 3%-ном растворе NaCl в течение суток.

При малых величинах тока осаждения поляризация процесса формирования осадка цинк-никель, цинк-никель-кобальт не зависит от состава раствора. При осаждении гальванических осадков током выше 10 мА/см^2 на зависимости потенциал катода–время отмечается увеличение поляризации формирования сплава при введении ионов кобальта в раствор (рис.1). Отмечена тенденция к снижению выхода по току образцов тройного сплава: значение выхода по току осадка цинк-никель-кобальт на 5...10 % ниже показателя для двойного сплава цинк-никель. Уменьшение выхода по току гальванических осадков обусловлено изменением интенсивности побочной реакции выделения водорода. Причиной повышения интенсивности выделения водорода на электроде в растворе осаждения тройного осадка могут быть увеличением его вязкости при введении сульфата кобальта в состав раствора, образование частиц гидроксида кобальта в приэлектродной зоне, затрудняющих разряд ионов металлов на электроде, а также каталитическое действие кобальта на выделение водорода. Вследствие изменения свойств раствора возрастает роль диффузионных ограничений разряда ионов металлов и уменьшается выход по току образцов тройного сплава.

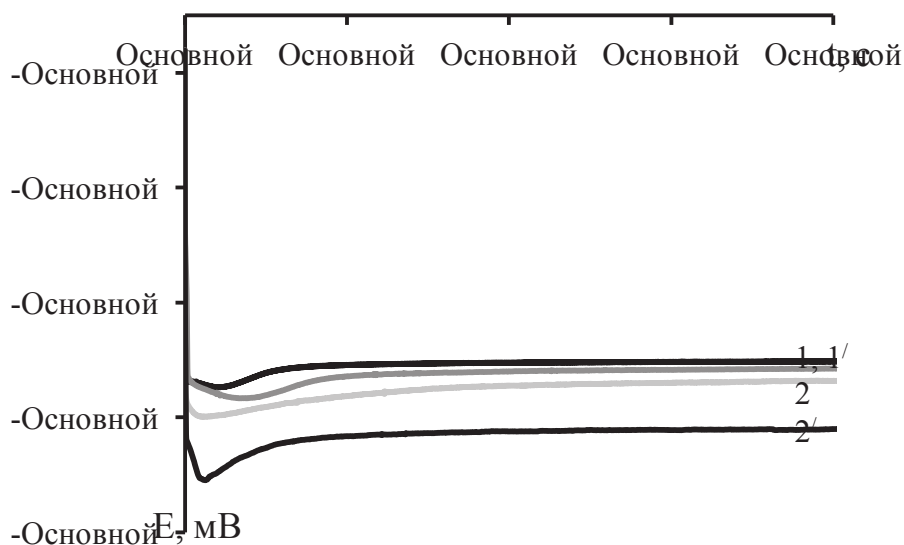


Рисунок 1 - Гальваностатические кривые осаждения на стальную подложку сплава цинк-никель (1,2) и цинк-никель-кобальт (1',2') током 5 (1,1') и 10 мА/см² (2,2')

Состав раствора и ток осаждения оказывают влияние на морфологию гальванических покрытий. При увеличении тока осаждения и толщины осадка отмечается тенденция к увеличению размера зерна в структуре покрытий. Присутствие кобальта в составе осадков благоприятно влияет на их морфологию: формируются более

мелкозернистые, равномерные гальванические покрытия (рис.2). Влияние кобальта на микроструктуру покрытия более отчетливо проявляется при увеличении толщины осадка и тока осаждения образцов.

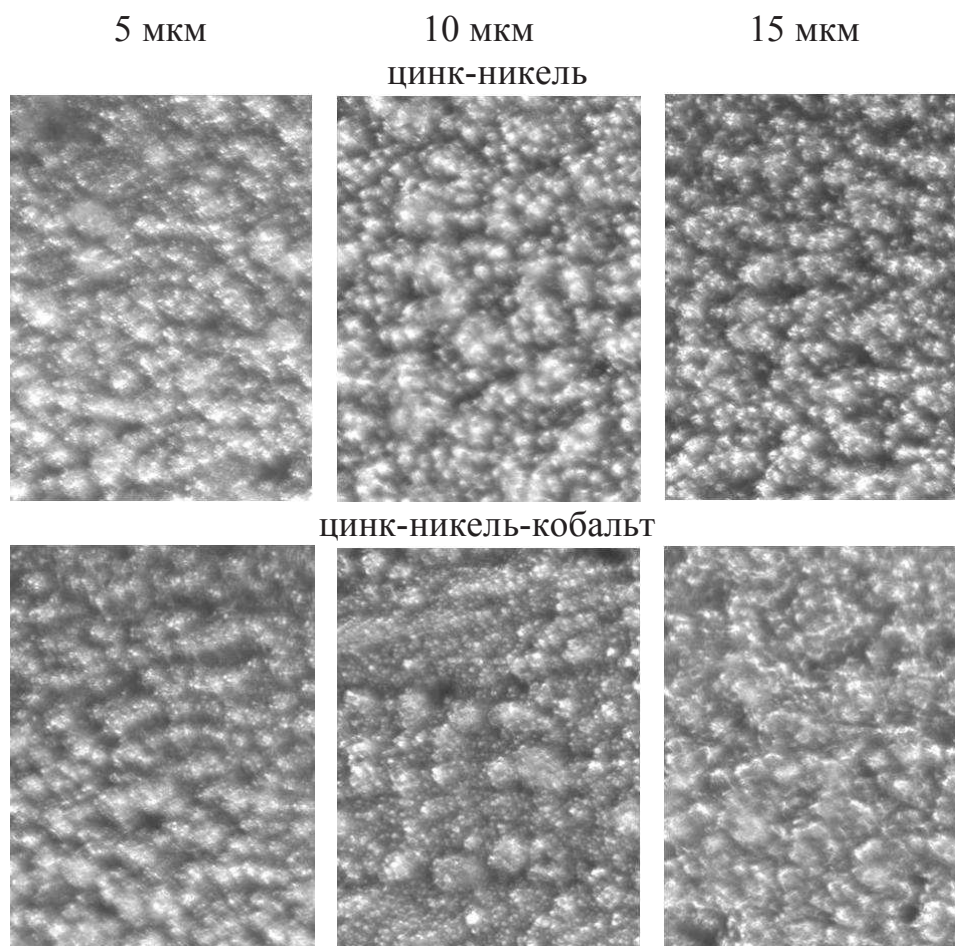


Рисунок 2 - Микроструктура гальванических осадков, осажденных током 5 мА/см^2 , увеличение – 1000

Количественный состав образцов незначительно зависит от режима электролиза. При увеличении тока осаждения от 5 до 10 мА/см^2 содержание никеля снижается в составе как двойного, так и тройного осадка на 0,4...1,5 %. Количество кобальта в тройном сплаве так же уменьшается. Содержание кобальта в осадке низкое – 0,4...1,0 %, изменение количества кобальта составляет $\sim 0,2 \%$. Характер изменения количественного состава гальванического осадка по его толщине зависит от присутствия кобальта. В двойном осадке цинк-никель максимальное содержание никеля соответствует толщине сплава 10 мкм. В тройном сплаве цинк-никель-кобальт количество никеля по толщине гальванического осадка снижается. Зависимость количества от толщины, подобная двойному сплаву, отмечается для

кобальта. Минимальное содержание кобальта соответствует толщине гальванического слоя 10 мкм. Отмеченную зависимость количественного состава осадка от толщины можно объяснить изменением состава разряжающихся комплексных частиц в течение электролиза и изменением соответствующего парциального тока разряда ионов металлов.

Коррозионные исследования полученных образцов в 3%-ном растворе NaCl показали тенденцию к снижению защитной способности сплавов с повышением их толщины. Эффект толщины может быть связан с повышением степени дефектности при наращивании гальванического осадка. Результаты коррозионных испытаний подтвердили благоприятное влияние кобальта на защитную способность сплавов цинк-никель. Массовый показатель коррозии осадка цинк-никель-кобальт был ниже по величине по сравнению с осадками двойного сплава цинк-никель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Краус Р. Кислый или щелочной цинк-никель? Системное сравнение / Р. Краус // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2013. – Т. 21. – № 4. – С. 24-29
2. Fashu S. Recent work on electrochemical deposition of Zn-Ni(-X) alloys for corrosion protection of steel / S. Fashu, R. Khan // Anti-Corrosion Methods and Materials. – 2019. – V. 66. – N. 1. – P. 45-60
3. Wykpiś K. Influence of Co^{2+} ions concentration in a galvanic bath on properties of electrolytic Zn-Ni-Co coatings / K. Wykpiś // Surface and Interface Analysis. – 2014. – V. 46. – N 10-11. – P. 746-749
4. Micin S. Morphological and crystallographic characteristics of electrochemically deposited ternary alloy zinc-nickel-cobalt / S. Micin, S. Martinez, B.N. Malinovic, V. Grozdznic // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2016. – V.51. – N. 5. – P. 556-562.
5. Ченцова Е.В. Влияние режима электролиза на состав сплава цинк-никель-кобальт и его защитные свойства при осаждении из сульфатно-глицинатного электролита / Е.В. Ченцова, С.Ю. Почкина, Н.Д. Соловьева // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 9. – С. 112-115.