

*Євгенія ЗАВЕРАЧ*

## **ФОРМУВАННЯ ТА КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИНКУ, НІКЕЛЮ ТА ФОСФОРУ**

*Хмельницький національний університет  
вул. Інститутська, 11, м. Хмельницький, 29016. E-mail: evgzaverach@ukr.net*

*Ievgeniia ZAVERACH*

## **THE PREPARATION AND CORROSION BEHAVIOR ZINC, NICKEL AND PHOSPHORUS-BASED ALLOYS**

*Khmelnytskyi National University  
11, Instytutska Str., Khmelnytskyi, 29016, Ukraine. E-mail: evgzaverach@ukr.net*

### **ABSTRACT**

The characteristics of Zn-Ni coatings, such as anticorrosive properties, anti-high-temperature function, binding and weld ability are better than those of pure zinc coatings. Codeposition of phosphorous along with Zn-Ni improves the corrosion characteristics of coatings. The electroless Ni-Zn-P coatings also have high corrosion resistance and better electrochemical properties. In the present study the preparation of zinc, nickel and phosphorus-based alloys by electrodeposition and electroless plating and corrosion behavior of these alloys were studied. It is established, that current density and temperature have noticeable influence on electrodeposition of Zn-Ni-P coatings in electrolyte with sodium hypophosphite. Addition of Zn ions to the electrolyte for nickel electroless plating inhibits the deposition rate. The corrosion properties of coatings were investigated at an estimation of corrosion losses by an immersion experiments and polarization studies in voltammetric and galvanostatic mode in the solutions of 0,1; 1 M NaOH and 5% NaCl. Electrodeposited Zn-Ni-P coatings have the same corrosion behavior as zinc coatings. Corrosion tests have shown, that specimens with electroless Ni-Zn-P electroless coatings are subject to corrosion to a lesser degree than Ni-P coatings.

**KEY WORDS:** *Zn-Ni-P coating, Ni-Zn-P coating, alloy, electrodeposition, electroless plating, corrosion behaviour.*

### **ВСТУП**

Перспективним напрямком поліпшення протикорозійних властивостей цинкових покриттів є легування їх нікелем. Окрім високої корозійної тривкості, покриття Zn-Ni сплавом порівняно з чистими цинковими покриттями мають ліпші зносостійкість, зварюваність і термостійкість [1].

Легуванню гальванічних Zn-Ni сплавів додатковими компонентами, зокрема фосфором, присвячено небагато робіт [2, 3]. Встановлено, що навіть незначне впровадження фосфору (менше 1 мас. %) помітним чином впливає на морфологію та структуру Zn-Ni сплавів, призводить до підвищення вмісту нікелю у сплавах та зростання корозійної тривкості.

Ще одним шляхом формування сплавів на основі цинку, нікелю та фосфору є хімічне осадження. Труднощі, які можуть виникати при хімічному осадженні такого сплаву, пов'язані з тим, що цинк є каталітично неактивним металом до реакцій відновлення-окиснення, які протікають на поверхні [4]. Тому осаджений цинк, утворюючи окрему фазу, блокує активність нікелю і тим самим сповільнює швидкість реакцій хімічного осадження. Навіть при формуванні гомогенної фази твердого розчину на основі цинку, нікелю та фосфору також може відбуватись певне зниження швидкості хімічного осадження. У роботах [5, 6] зазначається, що швидкість осадження та склад хімічних Ni-Zn-P покриттів залежать від вмісту  $Zn^{2+}$  в електроліті, рН розчину та температури. Сплави на основі цинку, нікелю та фосфору, одержані при хімічному осадженні, характеризуються достатньо високою корозійною тривкістю.

Представляє інтерес визначення та співставлення корозійних властивостей покриттів сплавами на основі цинку, нікелю та фосфору, сформованих електрохімічним та хімічним шляхом із різних електролітів.

## МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Електрохімічне формування сплавів на основі цинку, нікелю та фосфору проводили у сульфатному та хлоридному електролітах наступного складу (г/л):  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  – 40...60;  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  – 50...55;  $H_3BO_3$  – 10;  $Na_2SO_4$  – 50...55;  $NaH_2PO_2$  – 30, 80.  $ZnCl_2$  – 15...35;  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  – 200;  $NH_4Cl$  – 25...30;  $NaH_2PO_2$  – 25...30. рН сульфатного електроліту доводили до 2...2,5 розчином концентрованої сульфатної кислоти, рН амонійного електроліту стабілізувався при 4...5.

Формування Ni-Zn-P сплавів хімічним методом реалізовували у лужних розчинах хімічного нікелювання з домішками сполук цинку  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  або ZnO. Склад електролітів (г/л):  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  – 1,5;  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  – 25...30;  $NaH_2PO_2$  – 15...20,  $NH_4Cl$  – 30...40;  $Na_3C_6H_5O_7$  – 50...60; та ZnO – 0,5;  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  – 30...40;  $NaH_2PO_2$  – 10...15;  $NH_4Cl$  – 40...50;  $Na_3C_6H_5O_7$  – 50...60. рН електролітів доводили 25% розчином аміаку до 8,5...9. Слід зазначити, що ZnO вводили в електроліт після коригування рН та нагрівання розчину.

Покриття осаджували на зразки з вуглецевої сталі (площа поверхні 9 см<sup>2</sup>). Перед нанесенням покриття сталеві зразки піддавали механічній зачистці, знежиренню та травленню. Гальванічні Zn-Ni-P сплави отримані за густин струму 1, 2, 2,5 А/дм<sup>2</sup> та температур 18...20 та 30...40 °С. Анодами слугували цинкові пластини. Товщина покриттів становила 10...12 мкм. Хімічне осадження сплавів проводили при температурі 70...80 та 90...95 °С протягом години, а далі визначали товщину покриття ваговим методом.

Склад одержаних сплавів та їх корозійну поведінку оцінювали при знятті анодних потенціодинамічних і гальваностатичних поляризаційних кривих та на основі визначення вагових втрат після витримки зразків з покриттями у розчинах 0,1 і 1 М NaOH та 5% NaCl. Поляризаційні виміри проводили у скляній електрохімічній комірці, використовуючи хлорсрібний електрод порівняння та допоміжний платиновий електрод, за допомогою потенціостату ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімали за швидкості розгортки потенціалу 1 мВ/с, а гальваностатичні криві – при накладенні анодного струму 10 мА. Поляризаційні криві реєстрували самописцем ПДА 1-01. Потенціали перераховані на стандартну водневу шкалу.

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

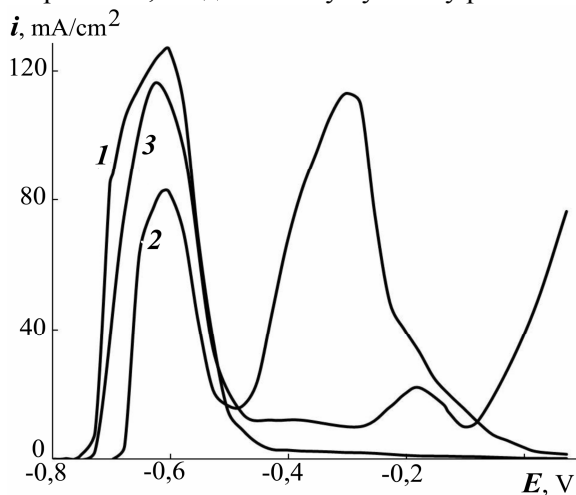
Досліджено вплив густини струму, температури, концентрації натрію гіпофосфіту і солі цинку на осадження Zn-Ni-P сплавів у сульфатному та хлоридному електролітах. Вихід за струмом сплаву у сульфатному електроліті становив 78...90 % та помітним чином не змінювався при зміні концентрації натрію гіпофосфіту чи солі цинку і знижувався зі збільшенням густини струму. Останнє можна пов'язати з інтенсивнішим зростанням швидкості процесу виділення водню порівняно з процесами розряду іонів металів. Зниження виходу за струмом сплаву з підвищенням температури можна пояснити наступним чином. Очевидно, що, як і для більшості гальванічних сплавів, підвищення температури сприяє зростанню вмісту у сплаві більш електропозитивного компонента, а саме нікелю. Оскільки при осадженні Zn-Ni сплавів із-за впливу гідроксидних сполук цинку, що утворюються у прикатодному шарі, виділення нікелю сповільнене [1], то і вихід за струмом з підвищенням температури може знижуватись. Задовільний декоративний вигляд та добре зчеплення з основою мали Zn-Ni-P покриття, осаджені при вмісті у електроліті  $NaH_2PO_2$  80 г/л, підвищених густині струму та температурі. Проте і для цих покриттів був характерний пітинг.

При формуванні гальванічних сплавів на основі цинку, нікелю та фосфору у хлоридному електроліті не вдалось досягнути ні високих виходів за струмом (50...70%), ні задовільного візуального вигляду покриттів. Не виключено, що у хлоридному електроліті не створювались сприятливі умови для сумісного осадження Zn та Ni. Для цього, можливо, слід збільшувати концентрацію  $NH_4Cl$  або/та вводити додатковий комплексотворювач.

Швидкість хімічного осадження Ni-Zn-P покриттів значно зростала зі збільшенням температури розчину, як і у випадку хімічного нікелювання, для якого підвищення температури процесу є одним з основних шляхів збільшення інтенсивності. Так, швидкість осадження у розчині, що містив 1 г/л цинку сульфату, з підвищенням температури розчину від 70...80 до 90...95 °С змінювалась від 8...10 до 18...20 мкм/год, а у розчині, що містив 0,5 г/л ZnO, – від 7...10 до 20...23 мкм/год. Присутність сполук цинку в електроліті помітно знижувала швидкість формування Ni-Zn-P хімічних покриттів. Зокрема, при збільшенні концентрації

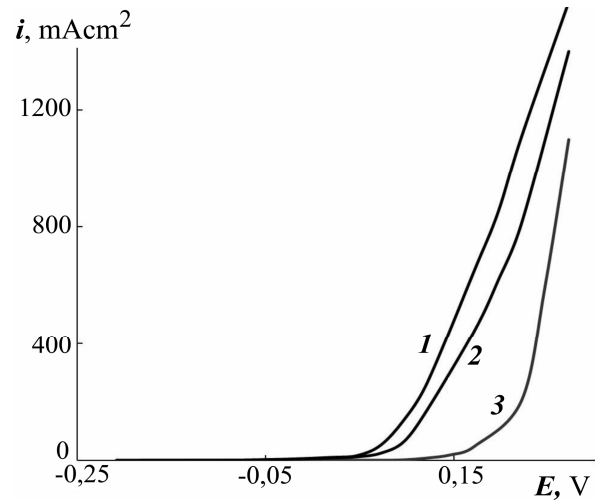
ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O від 1 до 5 г/л швидкість осадження зменшувалась від 18...20 до 8...10 мкм/год. Слід окремо зазначити, що при введенні в електроліт 1 г/л ZnO осадження покриття майже повністю припинялось. Як зазначалось вище, впровадження цинку в Ni-P покриття інгібує процес розряду нікелю, внаслідок чого знижується каталітична активність осадженого покриття до окиснення гіпофосфіту [4]. Не слід виключати, що, як і при електрохімічному осадженні Zn-Ni сплавів, до сповільнення процесу може призводити утворення гідроксидних сполук цинку. Одержані Ni-Zn-P покриття мали відмінний декоративний вигляд, міцне зчеплення з основою, але дещо менший блиск проти Ni-P покриттів.

На рис. 1 та 2 представлені потенціодинамічні анодні криві, зняті на зразках з гальванічними та хімічними покриттями сплавом на основі цинку, нікелю та фосфору у 5% розчині NaCl. Для співставлення на рис. 1 наведені криві, зняті на зразках з Zn та Zn-Ni гальванічними покриттями, одержаними в амонійному електроліті, а на рис. 2 – на зразках з Ni-P хімічними покриттями, осадженими у лужному розчині.



**Рис. 1.** Анодні потенціодинамічні криві для зразків з Zn (1) та Zn-Ni (2) покриттями, осадженими в амонійному електроліті, та Zn-Ni-P (3) покриттям, осадженим у сульфатному електроліті.

**Fig 1.** Anodic voltammetric curves for specimens with Zn (1) and Zn-Ni (2) coating deposited in ammonium electrolyte, and Zn-Ni-P (3) coating deposited in sulphate electrolyte.



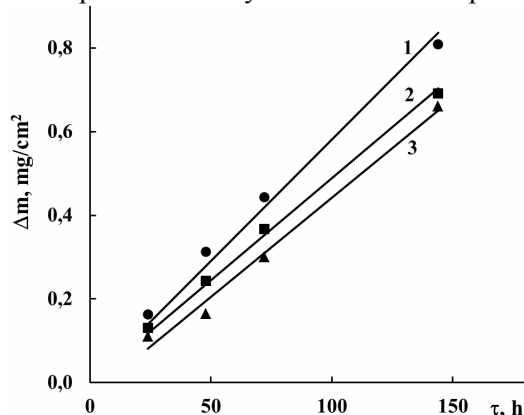
**Рис. 2.** Анодні потенціодинамічні криві для зразків з Ni-P (1) та Ni-Zn-P покриттями, осадженими в електроліті з 0,5 г/л ZnO (2), і в електроліті з 1 г/л ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (3).

**Fig 2.** Anodic voltammetric curves for specimens with Ni-P coating (1) and Ni-Zn-P coating deposited in electrolyte with 0,5 g/l ZnO (2), and in electrolyte with 1 g/l ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (3).

Стационарні потенціали і гальванічних цинкових, і Zn-Ni-P покриттів стабілізувались при -0,75...-0,8 В. Характер анодних потенціодинамічних кривих для зразків з Zn-Ni-P покриттів подібний до того, що спостерігався і для цинкових гальваноосадів. Основний пік анодного розчинення знаходився при потенціалах -0,6...-0,63 В (рис. 1, криві 1 та 3), що можна віднести до розчинення цинку. Незначний пік при потенціалах -0,18...-0,2 В (рис. 1, крива 3) можна пов'язати з розчиненням нікелю або нікель-вмісної фази. Для Zn-Ni покриттів, сформованих у амонійному електроліті, спостерігається два піки анодного розчинення. Другий пік розташований поблизу потенціалів -0,3...-0,33 В (рис. 1, крива 2) і відноситься до розчинення інтерметалідної фази Ni<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub> [7]. Як видно, характер кривих анодного розчинення вказує, що покриття Zn-Ni-P сплавом, сформовані у сульфатному електроліті з додатком NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, не містять інтерметалідних фаз на основі цинку та нікелю. Можливо припустити, що за своєю корозійною поведінкою гальванічні Zn-Ni-P покриття подібні до чистих цинкових.

Стационарні потенціали хімічних покриттів сплавами Ni-P і Ni-Zn-P становили -0,1...-0,2 В. За анодної поляризації на зразках з Ni-Zn-P покриттями (рис. 2, криві 2, 3) відбувалось швидке та помітне зростання анодного струму, як і на зразках з Ni-P покриттями (рис. 2, крива 1). Таким чином, покриття сплавом на основі нікелю, цинку та фосфору, сформовані хімічним методом, катодні по відношенню до сталі. Проте для Ni-Zn-P покриттів спостерігались нижчі струми анодного розчинення, ніж для Ni-P покриттів. Анодна поведінка Ni-Zn-P покриттів вказує на те, що цинк впроваджується у покриття в незначній кількості і не утворює окремої фази.

Саме про можливість утворення при сумісному хімічному осадженні гомогенної фази твердого розчину на основі цинку, нікелю та фосфору свідчить і характер гальваностатичних анодних кривих у 0,1 М розчині NaOH. При анодній поляризації Ni-Zn-P покриття, нанесеного на інертну підкладку, спостерігалась тільки одна область потенціалів при достатньо високих позитивних значеннях 1,31...1,33 В. Таким чином, у лужному середовищі електрод з Ni-Zn-P покриттям поводить себе як інертний електрод, на якому відбувається процес виділення кисню. Слід зазначити, що при витримці сталевих зразків з Ni-Zn-P покриттям у 1 М розчині NaOH протягом 1...2 діб не фіксувалось помітної зміни у масі зразків, тобто не відбувалось вилугування цинку з покриття. На вищу корозійну тривкість Ni-Zn-P покриттів порівняно з чистими Ni-P покриттями вказують залежності зростання у часі корозійних втрат, наведені на рис. 3.



**Рис. 3.** Корозійні втрати зразків з Ni-P (1) та Ni-Zn-P покриттями, осадженими в електроліті з 0,5 г/л ZnO (2), та в електроліті з 1 г/л ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (3).

**Fig 3.** Corrosion losses for specimens with Ni-P coating (1), Ni-Zn-P coating deposited in electrolyte with 0,5 г/л ZnO (2), and in electrolyte with 1 г/л ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (3).

Так, при витримці у 5% розчині NaCl протягом 145 год зразків з Ni-P покриттям втрати маси  $\Delta m$  досягнули 0,81 мг/см<sup>2</sup>, а зразків з Ni-Zn-P покриттям – 0,66...0,69 мг/см<sup>2</sup>. Можливо, цинк, який знаходиться в складі хімічного покриття, відіграє роль певної протекторної присадки, що дещо уповільнює процес корозії.

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що вихід за струмом Zn-Ni-P сплавів у сульфатному електроліті з додатком NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> зростає зі зниженням густини струму і температури і майже не змінюється при зміні концентрації NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> та солі цинку. Швидкість осадження хімічних Ni-Zn-P покриттів зростає з підвищенням температури розчину і суттєво знижується при збільшенні концентрації сполуки цинку.

Визначено, що за своєю корозійною поведінкою гальванічні Zn-Ni-P покриття подібні до чистих цинкових. Результати поляризаційних вимірів та корозійних тестів показали, що хімічні Ni-Zn-P покриття характеризуються вищою корозійною тривкістю проти чистих Ni-P покриттів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Abou-Krishna M. M., Zaky A. M., Toghan A. A. Morphology, composition and corrosion properties of electrodeposited Zn-Ni alloys from sulphate electrolytes // *The Journal of Corrosion Science and Engineering*. – 2005. – V. 7 – P. 1–25.
2. Hammami O., Dhouibi L., Berçot P., Rezrazi M. Effect of phosphorus doping on some properties of electroplated Zn-Ni alloy coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 219. – P. 119–125.
3. Ordine A.P., Díaz S.L., Margarit I.C.P., Mattos O.R. Zn-Ni and Zn-Fe alloy deposits modified by P incorporation: anticorrosion properties // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49, № 17–18. – P. 2815–2823.
4. Яворський В.Т., Кунтий О.І., Хома М.С. Електрохімічне нанесення металевих, конверсійних та композиційних покриттів. – Львів: Вид. ДУ “Львівська політехніка”, 2000. – 216 с.
5. Veeraraghavan B., Hansung Kim, Popov B. Optimization of electroless Ni-Zn-P deposition process: experimental study and mathematical modeling // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49, № 19. – P. 3143–3154.
6. Bouanani M., Cherkaoui F., Fratesi R., Roventi G., Barucca G. Microstructural characterization and corrosion resistance of Ni-Zn-P alloys electrolessly deposited from a sulphate bath // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1999. – V. 29. – P. 637–645.
7. Заверач С. М. Корозійні властивості цинк-нікелевих покриттів, осаджених в ацетатному та амонійному електролітах // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2008. – Спец. випуск № 7, Т. 1. – С. 336–341.