



Вісник Дніпропетровського університету. Серія хімія  
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984  
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 541.138

## THE INFLUENCE OF ELECTROLYTIC Zn–Ni ALLOYS STRUCTURAL CHARACTERISTICS ON THEIR ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

Lina V. Petrenko,\* Viktor I. Korobov

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University, 72, Gagarin Ave., Dnipropetrovsk 49010, Ukraine

Received 30 July 2014; revised 07 October 2014; accepted 08 October 2014, available online 11 December 2014

### Abstract

In this work the effects of structural characteristics of electrolytic Zn–1.0 wt% Ni alloys on their anodic behavior in alkaline solutions were investigated. Electrolytic alloys deposited from five zincate electrolytes which differed from one another by ligand composition. Phase composition of Zn–Ni alloys was determined by X-ray diffraction and electron microscopy analysis. The crystallites sizes, microstresses and dislocation density coating of zinc and Zn–Ni alloys were identified. The morphology of the surface plating was studied using scanning electron microscope. It is shown that the primary factor that determines the electrochemical properties of the alloys is their phase composition. Other structural characteristics (morphology, texture, size, shape and defects of crystallite) have not significant influence on the course of the anode current-voltage characteristics in the alkaline solution. They can only affect the speed of metal dissolution and anodic peaks.

*Keywords:* zinc-nickel; electrolytic alloys; structural characteristics; anodic behavior; alkaline medium.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ Zn–Ni СПЛАВОВ НА ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Лина В. Петренко,\* Виктор И. Коробов

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепропетровск 49010, Украина

### Аннотация

В работе исследовано влияние структурных характеристик электролитических сплавов Zn–1.0 мас% Ni на их анодное поведение в щелочных растворах. Гальванические сплавы получали из пяти цинкатных электролитов, которые отличались между собой лигандным составом. Рентгеноструктурным и электронно-микроскопическим анализом установлен фазовый состав Zn–Ni сплавов. Определены размеры кристаллитов, микронапряженность и плотность дислокаций для покрытий цинком и Zn–Ni сплавами. При помощи растрового электронного микроскопа исследована морфология поверхности гальванических покрытий. Показано, что первостепенным фактором, который определяет электрохимические свойства сплавов, является их фазовый состав. Другие структурные характеристики (морфология, текстура, величина, форма и дефекты кристаллитов) существенно не влияют на ход анодных вольтамперных характеристик в щелочных растворах: от них могут зависеть величины скорости растворения металла и анодных максимумов.

*Ключевые слова:* цинк-никель; электролитические сплавы; структурные характеристики; анодное поведение; щелочная среда.

## ВПЛИВ СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ Zn–Ni СПЛАВІВ НА ЇХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Ліна В. Петренко,\* Віктор І. Коробов

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ 49010, Україна

### Анотація

В роботі досліджений вплив структурних характеристик електролітичних сплавів Zn–1.0 мас% Ni на їх анодну поведінку в лужних розчинах. Сплави електроосадували з п'яти цинкатних електролітів, які відрізнялися між

\* Corresponding author: Tel.: +380507283676; e-mail address: [linapetrenko@gmail.com](mailto:linapetrenko@gmail.com)

© 2014 Oles Honchar Dnipropetrovsk National University

doi: 10.15421/081421

собою лігандним складом. Рентгеноструктурним і електронно-мікроскопічним аналізом встановлено фазовий склад Zn-Ni сплавів. Визначено розміри кристалітів, мікронапруженість і щільність дислокацій для покриттів цинком і Zn-Ni сплавами. За допомогою растрового електронного мікроскопа досліджено морфологію поверхні гальванічних покриттів. Показано, що першорядним фактором, який визначає електрохімічні властивості сплавів, є їх фазовий склад. Інші структурні характеристики (морфологія, текстура, величина, форма і дефекти кристалітів) суттєво не впливають на хід анодних вольтамперних характеристик у лужних розчинах: від них лише можуть залежати величини швидкості розчинення металу й анодних максимумів.

*Ключові слова:* цинк-нікель; електролітичні сплави; структурні характеристики; анодна поведінка; лужне середовище.

## Вступ

Електролітичні сплави цинку знайшли широке використання, в першу чергу, завдяки своїм більш високим, у порівнянні з чистим цинком, антикорозійним властивостям [1–6]. Найчастіше використовуються сплави цинку з металами родини Феруму і сплави олово-цинк. Саме ці сплави пропонуються як альтернатива кадмієвим покриттям.

Властивості гальванічних покриттів сплавами залежать насамперед від їх структурних характеристик. Відмінності в корозійних властивостях сплавів пов'язують із відмінностями в їх фазовому складі [7; 8], текстурі [9; 10], розмірі [11; 12] й однорідності зерен [12], морфології поверхні [10; 13], дефектності кристалічних ґраток [14]. Однак, практично у всіх роботах, у яких була зроблена спроба визначити взаємозв'язок між корозійними та електрохімічними властивостями й структурою гальванічних сплавів, розглядалися сплави, які розрізнялись між собою кількома структурними характеристиками, а також вмістом компонентів. Тому зроблені висновки щодо визначального впливу тієї чи іншої характеристики структури на корозійну й електрохімічну поведінку сплавів не є цілком достовірними та потребують перевірки.

Складність визначення впливу того чи іншого структурного фактора на корозійні властивості гальванічних покриттів сплавами полягає в тому, що доволі проблематично шляхом електроосадження одержати сплави з

наперед запланованою сукупністю структурних характеристик. Тим більш, що структурні характеристики гальванічних покриттів пов'язані як між собою, так і з їх хімічним складом. Тому, для збільшення ймовірності одержання електролітичних сплавів з однаковим фазовим складом, вплив структурних характеристик на їх анодну поведінку досліджувався на низьколегованих (біля 1 мас% Ni) Zn-Ni покриттях. Ці сплави, як правило, складаються з твердого розчину на основі цинку ( $\eta$ -фази) [15]. Зі збільшенням концентрації легуючого компонента зростає ймовірність одержання сплавів, які додатково містять інтерметалічні сполуки або фазу нікелю.

## Експериментальна частина

Для електроосадження сплавів з відмінними структурними характеристиками використовували цинкатні електроліти з блискоутворювальною добавкою ЛВ-4584 (полімерна тетраалкіламонієва сіль (TAS)), які відрізнялись між собою лігандним складом (табл. 1) [16].

Сплави електроосаджували на мідні підкладки при 4 А/дм<sup>2</sup>. Кількісний вміст нікелю в покриттях визначали фотометрично [17] з використанням фотоелектроколориметра КФК-2М.

Покриття Zn осаджували з електроліту: ZnO – 10 г/л; NaOH – 100 г/л; ЛВ-4584 – 2 мл/л. Густина струму складала 5 А/дм<sup>2</sup>.

Фазовий склад сплавів визначали рентгенодифракційним методом з використанням дифрактометра ДРОН-2 у CuK $\alpha$ -випромінюванні

Table 1

Zincate electrolytes compositions for the Zn-1.0 wt% Ni alloys deposition

Таблиця 1

Склади цинкатних електролітів для осадження сплавів Zn-1.0 мас% Ni

Electrolyte	Composition of the zincate solution	Concentration of NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Basic ligands	Additional ligands
1	ZnO – 30 g/l; NaOH – 100 g/l; TAS (ЛВ-4584) – 2 ml/l	0.97 g/l	Triethanolamine – 50 ml/l	–
2	– “ –	0.90 g/l	– “ –	Aminoacetic acid – 10 g/l
3	ZnO – 20 g/l; NaOH – 100 g/l; TAS (ЛВ-4584) – 2 ml/l	4.00 g/l	Potassium sodium tartrate – 30 g/l	Polyethylenepolyamine (PEPA) – 1 ml/l
4	– “ –	– “ –	Trilon B – 10 g/l	PEPA – 4 ml/l
5	– “ –	7.10 g/l	– “ –	Ethylenediamine – 10 g/l

з графітовим монохроматором. Фазову ідентифікацію проводили за базою даних JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Вольтамперні криві реєстрували в 0.5 М розчині гідроксиду натрію, який готували з NaOH «ос.ч.» з використанням бідистильованої води. Досліди проводили в триелектродній комірі. Робочим електродом слугував запресований у тефлон торцевий мідний електрод, на який осаджували Zn і Zn-Ni покриття товщиною не менше ніж 10 мкм. Допоміжним електродом слугувала пластина з маловуглецевої сталі Ст.3, електродом порівняння – насичений хлорид-срібний електрод з капіляром Луггіна. Всі значення електродних потенціалів були перераховані на шкалу стандартного водневого електрода.

Перед реєстрацією вольтамперних кривих поверхню свіжоосажденного покриття зачищали дрібним наждачним папером, полірували на фільтрувальному папері, знежирювали віденським вапном і промивали бідистильованою водою. Швидкість розгортки потенціалу складала 2 мВ/с. Дослідження проводили при температурі 20°C. Апаратура: потенціостат ПИ-50-1 з програматором ПР-8, потенціометр Н 307/1.

Для визначення переважної кристалічної орієнтації осадів цинку й цинк-нікелевих сплавів був розрахований відносний текстурний коефіцієнт (RTC) за рівняннями:

$$RTC_{hk.l} = \frac{TC_{hk.l}}{\sum_n TC_{hk.l}} \cdot 100\% ;$$

$$TC_{hk.l} = \frac{I_{hk.l} / I_{hk.l}^0}{n^{-1} \cdot \sum_n (I_{hk.l} / I_{hk.l}^0)},$$

де  $I_{hk.l}$  і  $I_{hk.l}^0$  – дифракційні інтенсивності площин (hk.l), які були одержані експериментально і за даними таблиць JCPDS;  $n$  – кількість дифракційних піків, за якими проводились розрахунки.

Розрахунки вели за 7 дифракційними лініями. Переважна орієнтація площини (hk.l) відповідає значенням  $RTC \geq 14.3\%$ , і вона буде максимальною при  $RTC = 100\%$ .

Розміри кристалітів (вірніше, розміри областей когерентного розсіювання (ОКР))  $L$  визначали:

1) за формулою Селякова-Шерера  $L = K\lambda / \beta \cos\theta$  ( $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання;  $K$  – коефіцієнт, який залежить від форми ОКР;

$\beta$  – інтегральна ширина дифракційної лінії;  $\theta$  – значення бреггівського кута);

2) за апроксимаційною методикою [18];

3) за модифікованою апроксимаційною методикою [19].

Мікронапруженість  $\varepsilon$  визначали за апроксимаційною методикою [18] і за модифікованою апроксимаційною методикою [19]. Щільність дислокацій  $D$  знаходили за формулою  $D = A \cdot \beta^2$  ( $A$  – коефіцієнт, який залежить від пружних властивостей матеріалу, характеристик дислокацій тощо) [20].

Електронно-мікроскопічний аналіз покриттів проводили з використанням растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02.

## Результати та їх обговорення

Дифрактограми електролітичних покриттів цинком і цинк-нікелевими сплавами наведені на **рис. 1**. На дифрактограмах сплавів (**рис. 1b**) наявні ті самі дифракційні максимуми, що і на дифрактограмах цинкового покриття (**рис. 1a**), крім максимумів (00.2) і (10.2).

Параметри кристалічної решітки покриттів наведено в **табл. 2**. Значення  $c/a$ , визначені для сплавів, осаджених з електролітів **1** і **2**, близькі до величини, яка характерна для чистого цинку, а для покриттів, одержаних з електролітів **3–5**, вони дещо менші. Під час утворення твердих розчинів заміщення цинку з металами родини Феруму спостерігається зменшення параметру кристалічної решітки цинку  $c/a$  [15]. Тобто є всі підстави вважати, що під час електроосадження Zn-Ni сплавів з електролітів **3–5**, відбувається утворення твердих розчинів ( $\eta$ -фази). Сплави, осажені з електролітів **1** і **2**, складаються з механічної суміші кристалітів Zn і фази, яка містить Ni.

Table 2

### Crystal lattice parameters of coatings

Таблиця 2

#### Параметри кристалічної решітки для цинкового і Zn-1.0% Ni покриттів

Coating	Electrolyte	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$c/a$
Zn	-	2.668	4.928	1.847
Zn-1.0% Ni	<b>1</b>	2.672	4.938	1.848
	<b>2</b>	2.666	4.908	1.841
	<b>3</b>	2.676	4.866	1.818
	<b>4</b>	2.674	4.850	1.814
	<b>5</b>	2.674	4.881	1.826

Електронно-мікроскопічний аналіз сплавів, виконаний у режимі відбитих електронів, дає можливість оцінити їх фазовий склад. Яскравість зображення у відбитих електронах є

функцією середнього атомного номеру області зразка, яка опромінюється електронним пучком. Тобто у випадку гомогенної фази зображення зразку у відбитих електронах буде однорідним

за яскравістю. Згідно зі зображеннями (рис. 2), сплав Zn–Ni, електроосаджений з електроліту 1, є гетерогенним, а сплав, електроосаджений з електроліту 3 – гомогенним.

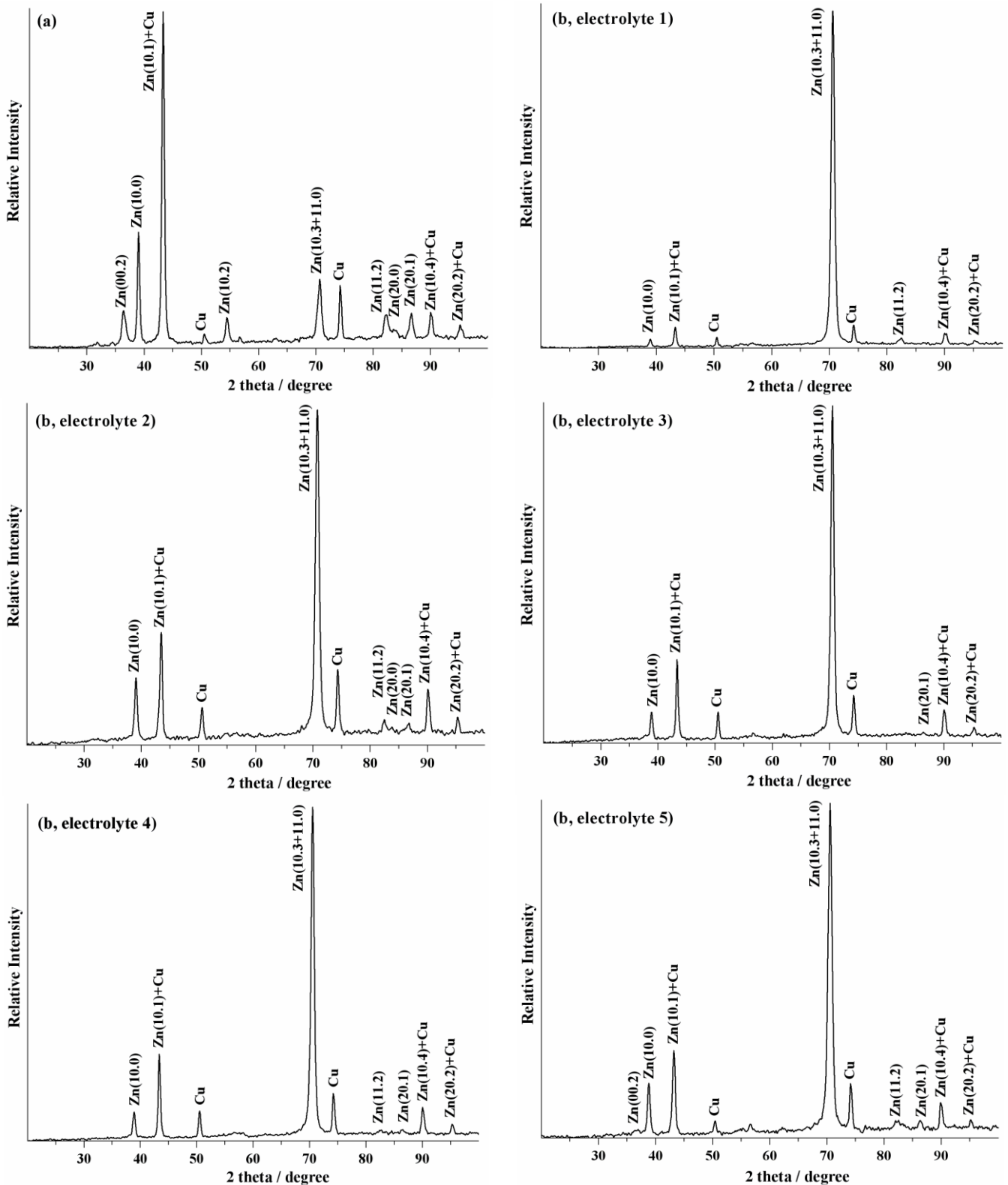


Fig. 1. X-ray patterns of Zinc (a) and Zn-1.0 wt% Ni alloys (b). The electrolyte compositions are shown in Table 1.

Рис. 1. Дифрактограми цинку (a) і Zn-1.0 мас% Ni сплавів (b), електроосаджених з електролітів, склад яких наведений в табл. 1

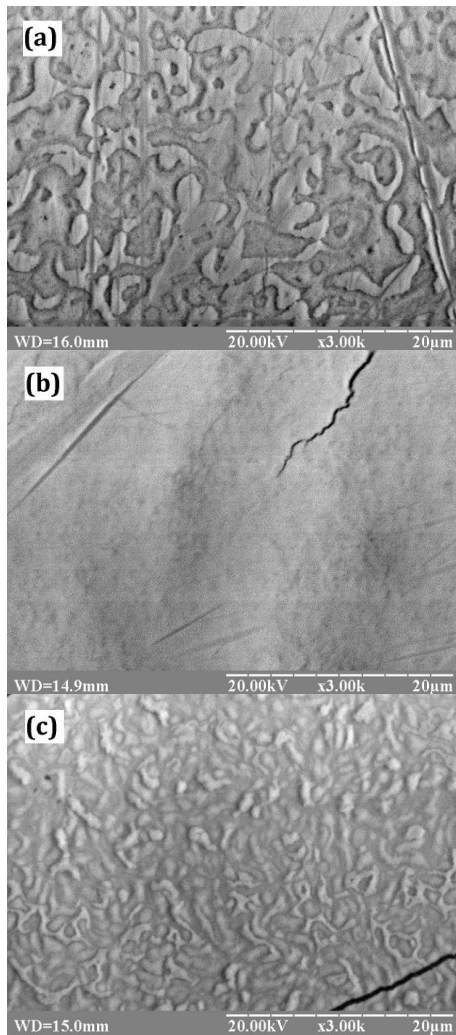


Fig. 2. SEM backscattered electron image: (a) - Zn-Ni (1); (b) - Zn-Ni (3); (c) - Zn-Ni (5)

Рис. 2. Зображення покриттів, одержані за допомогою РЕММА-102-02 у відбитих електронах: (а) - Zn-Ni (1); (б) - Zn-Ni (3); (с) - Zn-Ni (5)

Сплав, одержаний з електроліту 5, на нашу думку, гетерогенний, але його фазові складові менше відрізняються між собою відсотковим вмістом нікелю, ніж фазові складові сплаву № 1.

Таким чином, за фазовим складом сплави Zn-1.0% Ni можна розділити на три групи. До 1-ї групи відносяться сплави, осаджені з електролітів 1 і 2. Ці сплави є гетерогенними і складаються з фази чистого цинку та нікель-

вмісної фази (інтерметаліду чи нікелю).

До 2-ї групи належать гомогенні Zn-Ni сплави, осаджені з електролітів 3 і 4, до складу яких входить  $\eta$ -фаза. До 3-ї групи відноситься гетерогенний сплав Zn-Ni (5), який складається з  $\eta$ -фази та фази з більш високим вмістом нікелю (ймовірно, інтерметаліду).

Анодні поляризаційні характеристики цинку і сплавів Zn-Ni наведені на рис. 3. Сплави за своєю анодною поведінкою поділяються на ті ж 3 групи, що й за фазовим складом. Характерним для сплавів 1-ї групи є те, що потенціали, при яких відбувається зниження струму перед повною пасивацією, і потенціали повної пасивації мають найнижчі значення в порівнянні з іншими сплавами. На поляризаційних залежностях сплавів 2-ї групи зниження анодного струму перед повною пасивацією спостерігається при найбільш позитивних значеннях електродних потенціалів.

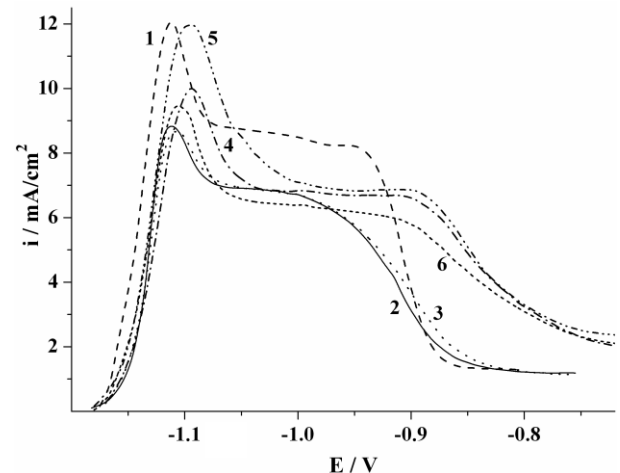


Fig. 3. Anodic voltammograms of Zn coating (1) and Zn-1.0% Ni alloys deposited from the electrolyte: 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3; 5 - 4; 6 - 5

Рис. 3. Анодні вольтамперограми покриттів Zn (1) і Zn-1.0% Ni сплавів, осаджених з електролітів: 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3; 5 - 4; 6 - 5

Сплав, віднесений до 3-ї групи, займає проміжне положення між сплавами 1-ї групи та 2-ї групи, як за фазовим складом, так і за анодною поведінкою (табл. 2, рис. 2 і 3).

Table 3

#### The relative texture coefficient RTC

Таблиця 3

#### Значення відносного текстурного коефіцієнта RTC

(hkl)	RTC, %	Zn-1.0% Ni alloys deposited from electrolytes				
		1	2	3	4	5
(00.2)	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
(10.0)	19.9	1.6	8.4	4.5	4.3	7.3
(10.1)	22.7	1.3	5.7	5.0	5.0	4.6
(10.2)	7.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
(10.3, 11.0)	20.7	94.2	73.1	87.0	83.6	77.9
(11.2)	9.9	2.8	5.8	0.0	2.5	3.9
(20.1)	14.7	0.0	6.9	3.5	4.5	5.3

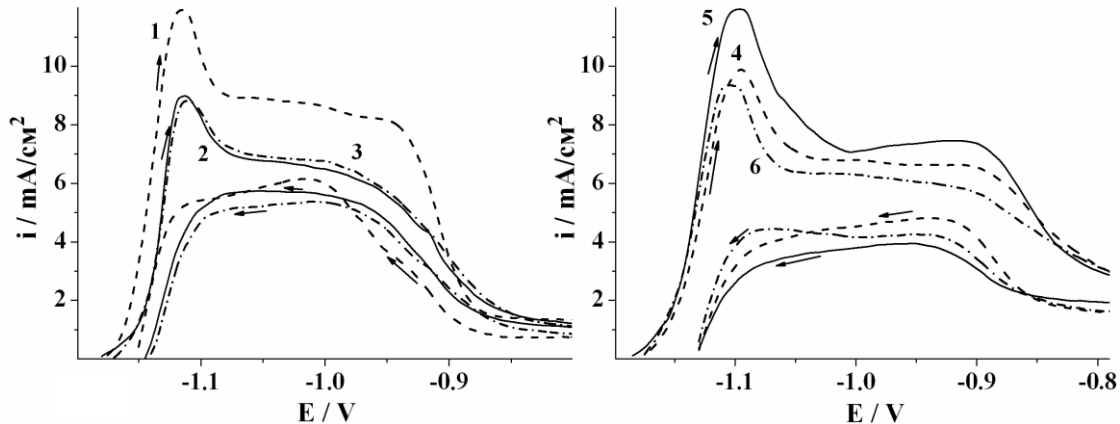


Fig. 4. Cyclic anode voltammograms of Zn coating (1) and Zn-1.0% Ni alloys deposited from the electrolyte: 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3; 5 - 4; 6 - 5. The reversal potential is -0.4 V

Рис. 4. Циклічні анодні вольтамперограми покриттів Zn (1) і Zn-1.0% Ni сплавів, осаджених з електролітів: 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3; 5 - 4; 6 - 5. Потенціал реверсу -0.4 В

За анодною поведінкою під час зворотної катодної розгортки потенціалів (рис. 4) сплави можна поділити на ті ж самі групи.

Як видно з рис. 4, під час зворотної катодної розгортки потенціалу спостерігається розчинення цинку. Тобто пасивуючі плівки, сформовані у ході прямої анодної розгортки потенціалу на цинку і його низьколегованих сплавах, не перешкоджають перебігу анодних процесів при зворотній розгортці потенціалу. Якщо величину анодного струму при зворотній розгортці потенціалу вважати за критерій захисних властивостей пасивних плівок, то можна зробити висновок, що пасивні плівки, утворені на сплавах, осаджених з електролітів 3-5, захищають від корозії краще, ніж утворені на покриттях сплавами Zn-Ni (1) і Zn-Ni (2).

Це можна пояснити тим, що під час анодної поляризації відбувається селективне розчинення цинку, яке приводить до збагачення поверхні більш пасивним металом - нікелем. Згідно з роботою [13], розчинення цинку відбувається у всьому діапазоні потенціалів активно-пасивної області. Тобто можна очікувати, що, чим більша кількість електрики пройде через електрод під час анодної поляризації перед переходом його до пасивного стану, тим більша частка цинку розчиниться і, тим більше поверхня збагатиться легуючим компонентом. Останнє і є причиною більш високих захисних властивостей сформованих таким чином пасивуючих плівок.

Окрім фазового складу покриття Zn-1.0% Ni розрізняються між собою й іншими структурними характеристиками. Так, інтенсивності піків на рентгенограмах (рис. 1) між собою різняться, що свідчить про відмінності в текстурі покриттів.

Згідно з табл. 3, легування цинкового покриття нікелем привело до зникнення текстури (00.2) і текстури (10.2). Значення відносного текстурного коефіцієнта RTC суттєво змінились. Так, для цинкового покриття рефлекси з орієнтацією (10.0), (10.1) і (10.3, 11.0) мали найбільші і приблизно однакові (біля 20%) значення RTC. Текстура (20.1) також була досить виявленою. Для сплавів найбільш характерною є лінія (10.3, 11.0), RTC якої має значення >73%. RTC для всіх інших рефлексів не досягає і 10%. За текстурною досконалістю покриття можна розташувати в ряд: Zn < Zn-Ni (2) < Zn-Ni (5) < Zn-Ni (4) ≈ Zn-Ni (3) < Zn-Ni (1). Сплави, осаджені з електролітів 1 і 2, за текстурною досконалістю є найбільш відмінними між собою. Анодна ж поведінка цих сплавів збіжна як під час анодної, так і під час катодної розгортки потенціалу (рис. 3 і 4). Навпаки, поляризаційні характеристики сплавів Zn-Ni (2) і Zn-Ni (5), для яких значення RTC близькі, суттєво різняться між собою. Поляризаційні залежності сплавів Zn-Ni (3) і Zn-Ni (4), для яких значення RTC також є близькими, схожі між собою. Однак, ці сплави, як вже зазначалось, мають однаковий фазовий склад.

Таким чином, кореляції між текстурною досконалістю сплавів і їх анодною поведінкою в лужних розчинах не виявлено.

Властивості гальванічних покриттів, зокрема електрохімічні характеристики, також залежать від розміру кристалітів і недосконалісті решітки. Ці параметри, як правило, визначають за уширенням дифракційних ліній. Складність визначення розмірів кристалітів і параметрів, пов'язаних з дефектністю решітки, полягає в тому, що ширина дифракційної лінії залежить

Table 4

The size of coherent scattering regions (CSR) calculated by Scherrer equation  $L(hk.l)$ , the size of CSR  $L$  and microstress value ( $\varepsilon$ ) calculated by approximating method [18] and by modified approximating method [19]

Таблиця 4

Розміри ОКР, розраховані за формулою Селякова-Шерера  $L(hk.l)$ , розміри ОКР  $L$  і мікронапруженості  $\varepsilon$ , знайдені за апроксимаційною методикою [18] і за модифікованою апроксимаційною методикою [19]

Coating	$L(10.1)$ , nm	$L(11.0)$ , nm	$L$ [18], nm	$\varepsilon \cdot 10^3$ [18]	$L_s$ [19], nm	$\varepsilon_s \cdot 10^3$ [19]	$L_c$ [19], nm	$\varepsilon_c \cdot 10^3$ [19]
Zn	71.3	54.7	91.5	1.13	27.7	2.22	24.8	0.68
Zn-Ni (1)	68.5	58.4	87.6	0.66	40.1	1.96	39.3	0.60
Zn-Ni (2)	141.1	49.3	188.1	2.15	73.2	2.62	228.4	0.80
Zn-Ni (3)	89.9	59.7	115.6	1.07	33.5	0.94	31.1	0.32
Zn-Ni (4)	95.4	58.1	122.8	1.22	37.5	1.41	36.0	0.45
Zn-Ni (5)	67.5	49.2	86.6	1.12	29.2	1.96	26.4	0.61

від кількох факторів – від розміру і від мікронапруженості кристалітів, від присутності в них дефектів упаковки, від наявності дислокацій, а також від присутності кристалітів різного хімічного складу. Дифракційним методом визначається середній розмір ОКР, який залежить від форми ОКР й напрямку  $[hk.l]$ , і, як правило, він не збігається з фактичним розміром кристаліту. При цьому величина розміру ОКР, знайдена за дифракційним уширенням рентгенівських ліній, може бути як менша за розмір кристаліту, так і більша. Найчастіше розмір ОКР є меншим за фактичний розмір кристаліту через те, що біля границі кристаліт має аморфну структуру.

Існує декілька методик для розділення вкладів в уширення дифракційних ліній, пов'язаних з розміром ОКР і з мікроскривленнями решітки. В роботі надано результати розрахунків  $L$  і  $\varepsilon$  (табл. 4) за апроксимаційною методикою [18] і модифікованою апроксимаційною методикою [19]. Остання розроблена і перевірена для об'єктів, що мають гексагональну кристалічну ґратку, і в ній для розрахунків використовується ансамбль дифракційних ліній. Це дає змогу більш точно визначення розмірів ОКР і мікронапружень порівняно з розрахунками за методикою [18], у яких було використано лише дві лінії (10.1) і (11.0). У ході розрахунків за модифікованою методикою [19] використовували апроксимаційну залежність, одержану для ОКР сферичної (еліпсоїдної) форми ( $L_s$ ), і, одержану для ОКР циліндричної форми ( $L_c$ ).

Аналіз дифрактограм на предмет фізичного уширення дифракційних максимумів у нашому випадку ускладнюється ще й текстурованістю Zn-1.0% Ni сплавів, яка привела до зниження кількості чітко виявлених рефлексів.

У зв'язку з вищевикладеним зазначимо, що дані, наведені в табл. 4, не відповідають фактичним субструктурним характеристикам покриттів. Але за ними можна судити про характер зміни розмірів кристалітів і мікро-

напруженості в серії сплавів, осаджених із різних електролітів.

Також були розраховані величини щільності дислокацій  $D$ , які наведені в табл. 5.

Table 5

The dislocation density  $D$  of Zn and Zn-1.0% Ni coating

Таблиця 5

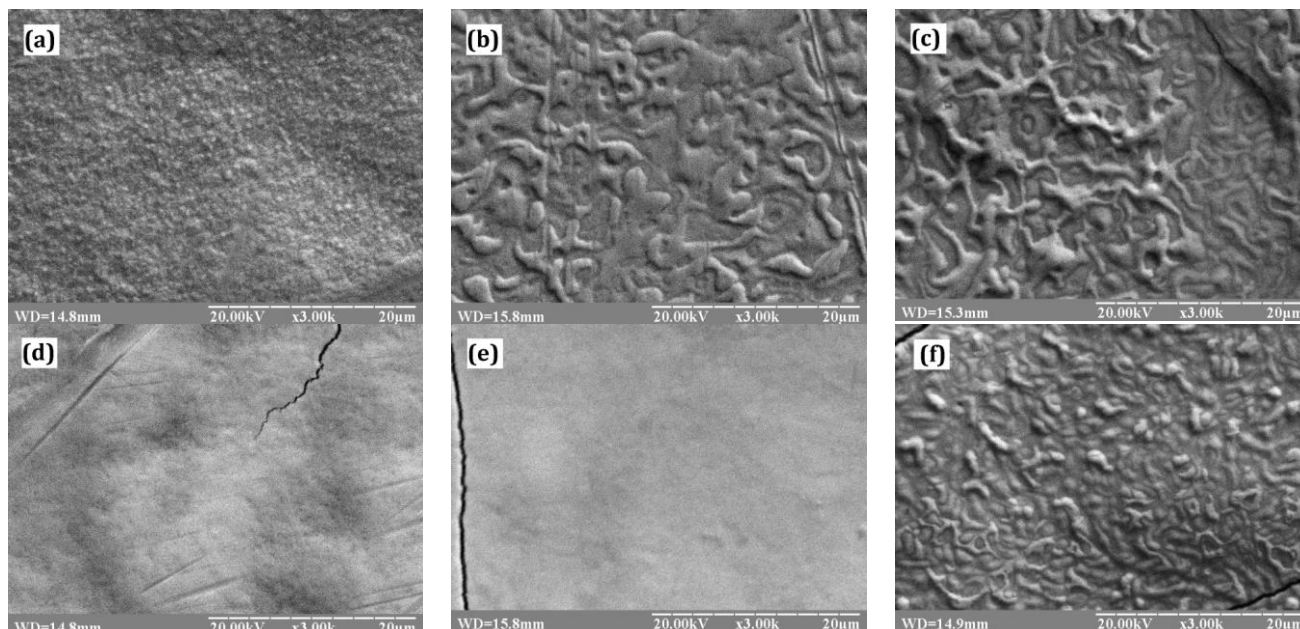
Щільність дислокацій  $D$  покриттів Zn і Zn-1.0% Ni

Coating	$D_1 (10.1) \cdot 10^{-10}$ , cm <sup>-2</sup>	$D_2 (11.0)$ , 10 <sup>-10</sup> , cm <sup>-2</sup>
Zn	10.7	27.5
Zn-Ni (1)	11.6	20.7
Zn-Ni (2)	2.8	29.1
Zn-Ni (3)	6.8	19.8
Zn-Ni (4)	6.0	20.9
Zn-Ni (5)	12.0	29.2

Якщо порівняти між собою величини ОКР, одержані для сферичної і циліндричної форми, можна бачити, що вони для всіх покриттів, окрім Zn-1.0% Ni (2) сплаву, приблизно однакові. Цей факт можна пояснити тим, що ОКР цинку і сплавів, осаджених з усіх електролітів, окрім № 2, мають симетричну, наближену до сферичної, форму. Форма ж кристалітів покриття Zn-1.0% Ni (2) не є симетричною. Про асиметричну форму ОКР цих сплавів свідчать також дані, розраховані за рівняннями Селякова-Шерера: величини  $L(10.1)$  і  $L(11.0)$  значно різняться між собою.

За розрахованими субструктурними характеристиками ( $L$ ,  $\varepsilon$  і  $D$ ) найближчими є сплави, осажені з електролітів 3 і 4. Близькі між собою параметри, одержані для сплавів Zn-Ni (1) і Zn-Ni (5). Сплав, одержаний з електроліту 2, відрізняється від усіх інших сплавів. Електрохімічна поведінка сплавів 3 і 4, як було показано вище, схожа. Цей факт може слугувати приводом для того, щоб пов'язати електрохімічну поведінку сплавів з їх субструктурними характеристиками. Але, сплави 1 і 2, які теж мали збіжні поляризаційні залежності, за субструктурними характеристиками значно різняться.

Зображення, виконані на растровому електронному мікроскопі у вторинних електронах, наведені на рис. 5. За морфологією



**Fig. 5. SEM secondary electron image:**

**(a) – Zn; (b) – Zn-Ni (1); (c) – Zn-Ni (2); (d) – Zn-Ni (3); (e) – Zn-Ni (4); (f) – Zn-Ni (5)**

**Рис. 5. Зображення покриттів, одержані за допомогою РЕММА-102-02 у вторинних електронах:**

**(a) – Zn; (b) – Zn-Ni (1); (c) – Zn-Ni (2); (d) – Zn-Ni (3); (e) – Zn-Ni (4); (f) – Zn-Ni (5)**

поверхні найбільш збіжні між собою сплави Zn-Ni (1) і Zn-Ni (2), а також сплави Zn-Ni (3) і Zn-Ni (4). Тобто можна припустити, що саме морфологія поверхні й зумовлює анодну поведінку сплавів у лужних розчинах. Однак, швидше за все анодна поведінка сплавів визначається їх фазовим складом, а морфологія, як і електрохімічні властивості, є наслідком фазового складу сплавів.

## Висновки

Першорядним фактором, який визначає електрохімічні властивості сплавів, є їх фазовий склад. Інші структурні характеристики (морфологія, текстура, величина, форма і дефекти кристалітів) суттєво не впливають на хід анодних вольтамперних характеристик у лужних розчинах: від них лише можуть залежати величини швидкості розчинення металу й анодних максимумів.

## Бібліографічні посилання

- [1] Hu, H. L. High anticorrosion nano Zn-Fe coatings by pulse electrodeposition / H. L. Hu, Y. M. Zhu, Z. M. Tu, W. J. Liu // *Adv. Mat. Res.* – 2011. – Vol. 194-196. – P. 2209–2215.
- [2] Boshkov, N. Corrosion behavior and protective ability of Zn and Zn-Co electrodeposits with embedded polymeric nanoparticles / N. Boshkov, N. Tsvetkova, P. Petrov et al. // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 254. – P. 5618–5625.
- [3] Baldwin, K. R. Cathodic protection of steel by electrodeposited zinc-nickel coatings / K. R. Baldwin, C. J. E. Smith, M. J. Robinson // *Corros.* – 1995. – Vol. 51. P. 932–940.
- [4] Tian, W. Study on corrosion resistance of electroplating zinc-nickel alloy coatings / W. Tian, F. Q. Xie, X. Q. Wu, Z. Z. Yang // *Surf. Interface. Anal.* – 2009. – Vol. 41. – P. 251–254.
- [5] Ashiru, O. A. Electrodeposition and characterization of tin-zinc alloy coatings / O. A. Ashiru, J. Shirokoff // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 103. – P. 159–169.
- [6] Fontenay, F. Electrodeposited zinc and zinc alloy coatings and their corrosion resistance. Part 1 / F. Fontenay // *Galvanotechnik.* – 2002. – Vol. 93. – P. 2534–2541.
- [7] Shibuya, A. Corrosion-resistance of electroplated Ni-Zn alloy steel sheet / A. Shibuya, T. Kurimoto, K. Korekawa, K. Noji // *Tetsu-to-Hagané* – 1980. – Vol. 66, N 7. – P. 771–778.
- [8] Tsybul'skaya, L. S. Electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath / L. S. Tsybul'skaya, T. V. Gaev'skaya, O. G. Purov'skaya, T. V. Byk. // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – Vol. 203, N 3-4. – P. 234–239.
- [9] Mahieu, J. The properties of electrodeposited Zn-Co coatings / Mahieu J., De Wit K., De Boeck A., De Cooman B. C. // *J. Mater. Eng. Perform.* – 1999. – Vol. 8, N 5. – P. 561–570.
- [10] Park, H. The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings / H. Park, J. A. Szpunar // *Corros. Sci.* – 1998. – Vol. 40, N 4. – P. 525–545.
- [11] Gharahcheshmeh, M. H. Electrochemical studies of zinc-cobalt alloy coatings deposited from alkaline baths containing glycine as complexing agent / M. H. Gharahcheshmeh, M. H. Sohi // *J. Appl. Electrochem.* – 2010. – Vol. 40, N 8. – P. 1563–1570.
- [12] Albalat, R. Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings: influence of a phenolic derivative / R. Albalat, E. Gómez, C. Müller et al. // *J. Appl. Electrochem.* – 1990. – Vol. 20. – P. 635–639.
- [13] Prentice, G. A Model for the passivation of the zinc electrode in alkaline electrolyte / G. Prentice, Y. C. Chang, X. Shan // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – Vol. 138. – P. 890–894.
- [14] Ramanauskas, R. Structural factor in Zn alloy electrodeposition corrosion / R. Ramanauskas // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. Vol. 153, N 1. – P. 53–64.
- [15] Петренко, Л. В. Фазовий склад електролітичних Zn-Ni покриттів / Л. В. Петренко, В. І. Коробов // *Вісник*



- Дніпропетр. ун-ту. Серія: Хімія. – 2010. – Вип. 16 – С. 33–40.
- [16] Петренко, Л. В. Вплив складу цинкатних розчинів на вміст нікелю в низьколегованих Zn-Ni гальванічних покриттях / Л. В. Петренко, М. Ю. Бажан, В. І. Коробов // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Серія: Хімія. – 2011. – Вип. 17 – С. 30–34.
- [17] Марченко, З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1971. – 482 с.
- [18] Миркин, Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М.: Гос. изд-во физико-математ. лит-ры, 1961. – 864 с.
- [19] Малыхин, Д. Г. Исследование субструктурных характеристик циркониевых сплавов модифицированным методом аппроксимаций / Д. Г. Малыхин, Г. П. Ковтун, А. И. Стукалов и др. // Вopr. атом. науки и техн. Сер.: Физика радиац. поврежд. и радиац. материаловед. – 2003. – № 3. – С. 117–122.
- [20] Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуйев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
- [8] Tsybul'skaya, L. S., Gaev'skaya, T. V., Purov'skaya, O. G., Byk T. V. Electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings in a polyligand alkaline bath. Surf. Coat. Technol., 2008, vol. 203, no. 3-4, p. 234–239.
- [9] Mahieu, J., De Wit, K., De Boeck, A., De Cooman, B. C. The properties of electrodeposited Zn-Co coatings. J. Mater. Eng. Perform., 1999, vol. 8, no. 5, p. 561–570.
- [10] Park, H., Szpunar, J. A. The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings. Corros. Sci., 1998, vol. 40, no. 4, p. 525–545.
- [11] Gharahcheshmeh, M. H., Sohi, M. H. Electrochemical studies of zinc-cobalt alloy coatings deposited from alkaline baths containing glycine as complexing agent. J. Appl. Electrochem., 2010, vol. 40, no. 8, p. 1563–1570.
- [12] Albalat, R., Gómez, E., Müller, C., Sarret, M., Vallés, E., Pregonas, J. Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings: influence of a phenolic derivative. J. Appl. Electrochem., 1990, vol. 20, p. 635–639.
- [13] Prentice, G., Chang, Y. C., Shan, X. Model for the passivation of the zinc electrode in alkaline electrolyte. J. Electrochem. Soc., 1991, vol. 138, p. 890–894.
- [14] Ramanauskas, R. Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion. Appl. Surf. Sci., 1999, vol. 153, no. 1, p. 53–64.
- [15] Petrenko, L. V., Korobov, V. I. Phase composition of electrolytic Zn-Ni coatings. Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim., 2010, no. 16, p. 33–40. [in Ukrainian]
- [16] Petrenko, L. V., Bagan, M. Yu., Korobov, V. I. Effect of zincate solution composition on the nickel content in Zn-Ni alloy platings. Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim., 2011, no. 17, p. 30–34. [in Ukrainian]
- [17] Marchenko, Z., Photometric determination of elements. Moscow: Mir, 1971, 482 p. [in Russian]
- [18] Mirkin, L. I. Guide to X-ray analysis of polycrystals. Moscow: Gos. izd-vo fiziko-matemat. lit-ry, 1961, 864 p. [in Russian]
- [19] Malykhin, D. G., Kovtun, G. P., Stukalov, A. I., Chernyayeva, T. P., Gritsina, V. M. Investigations of the substructural characteristics of the zirconium alloys by modified approximating method. Vopr. atom. nauki i tekhn.: Fizika radiats. povrezhd. i radiats. materialoved., 2003, no. 3, p. 117–122. [in Russian]
- [20] Gorelik, S. S., Rastorguyev, L. N., Skakov, Yu. A., X-ray and electron-optical analysis. Moscow: Metallurgiya, 1970, 366 p. [in Russian]

## References