

Міністерство освіти і науки України
Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара

На правах рукопису

Петренко Ліна Володимирівна

УДК 544.653

**КІНЕТИКА АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ ТА ПАСИВАЦІЇ
ЛЕГОВАНИХ ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ**

02.00.05 – електрохімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник
Коробов Віктор Іванович
кандидат хімічних наук, доцент

Дніпропетровськ – 2015

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Розділ 1 Огляд літератури	10
1.1 Електролітичні сплави цинку	10
1.2.1 Фазовий склад сплавів цинку з металами родини Феруму.....	12
1.3 Електрохімічні і корозійні властивості сплавів на основі цинку	15
1.3.1 Селективне розчинення сплавів.....	17
1.3.2 Вплив структурних особливостей сплавів на їх електрохімічні і корозійні властивості	18
1.3.3 Вплив складу й властивостей продуктів корозії на корозійні характеристики цинку і його сплавів	23
1.3.4 Корозійне розтріскування сплавів	29
1.4 Електролітичні сплави олова з цинком	30
1.5 Висновки і постановка завдань дослідження.....	32
Розділ 2 Методика експерименту	36
2.1 Матеріали і реактиви	36
2.2 Електрохімічні методи досліджень.....	38
2.3 Методики визначення вмісту металів у сплавах	40
2.3.1 Аналіз нікелю в гальванічних сплавах Zn-Ni.....	40
2.3.2 Аналіз заліза в гальванічних сплавах Zn-Fe	41
2.3.3 Визначення вмісту цинку в сплавах	42
2.3.4 Рентгено-флуоресцентний аналіз вмісту кобальту в сплавах	42
2.4 Рентгеноструктурний аналіз.....	42
2.5 Електронно-мікроскопічні дослідження	43
2.6 Математична обробка експериментальних даних.....	43
2.7 Квантово-хімічні розрахунки	43
Розділ 3 Кінетичні моделі анодних процесів на окремих компонентах цинкових сплавів	45
3.1 Кінетична модель анодного розчинення нікелю в сульфатно кислих розчинах	46

3.1.1 Вплив аніонів сульфатної кислоти на анодні поляризаційні характеристики нікелю	51
3.1.2 Моделювання анодних процесів на нікелі в діапазоні електродних потенціалів ділянок активного розчинення, перехідній і передпасивній	54
3.1.3 Моделювання анодних процесів на нікелі на ділянці формування пасивного шару.....	64
3.2 Моделювання анодних процесів на нікелевому електроді в лужних розчинах	68
3.3 Кінетична модель анодних процесів на цинковому електроді в лужних розчинах	70
3.3.1 Залежність потенціалу першого максимуму вольтамперної залежності цинкового електрода від концентрації лугу	78
3.4 Кінетична модель анодних процесів на олов'яному електроді в лужних розчинах	80
3.4.1 Залежність потенціалу першого максимуму анодної і, Е-кривої олова від концентрації лугу	84
3.5 Узагальнення механізмів анодних процесів на нікелі, цинку й олові	86
Розділ 4 Початкові стадії анодних процесів на електролітичних сплавах цинку ..	91
4.1 Анодні процеси на твердих розчинах на основі цинку	91
4.1.1 Моделювання анодного розчинення сплавів, які утворюють безперервний ряд твердих розчинів	91
4.1.2 Анодні поляризаційні характеристики реальних сплавів цинку.....	95
4.2 Вплив структурних характеристик гальванічних сплавів цинку на їх анодні поляризаційні характеристики	99
4.3 Анодні процеси за участю інтерметалічних сполук	111
4.4 Анодні поляризаційні характеристики гетерогенних сплавів цинку	115
4.4.1 Анодні процеси на сплавах Zn-Sn	115
4.4.2 Моделювання анодних процесів на Zn-Sn сплавах	117
4.4.3 Анодні процеси на гетерогенних сплавах Zn-Ni.....	121

4.5 Взаємозв'язок між електрохімічною поведінкою гальванічних цинкових сплавів і їх фазовим складом	122
4.6 Вплив фазового складу сплавів на їх корозійні властивості.....	130
Висновки	137
Список використаних джерел	139
Додатки.....	164

ВСТУП

Актуальність теми. Одним із шляхів удосконалення функціональних властивостей металів є їх легування. Сплавоутворення, зазвичай, приводить не до простого підсумовування властивостей вихідних компонентів, а до утворення матеріалів з новими характеристиками. Серед сплавів промислового значення вагоме місце займають електролітичні антикорозійні покриття. Так, для покращення експлуатаційних властивостей цинкових покриттів, насамперед їх корозійної стійкості, їх легують нікелем, залізом, кобальтом, молібденом, алюмінієм, оловом, магнієм тощо.

Закономірності початкових стадій анодного розчинення сплавів мають першорядне значення для розуміння механізму їх корозії. Анодні процеси, що відбуваються на сплавах, визначають кінетику корозії і характер корозійного ураження. Розчинення і пасивація сплавів є складними електрохімічними процесами, що включають низку паралельних і послідовних стадій, перебіг яких залежить від різних факторів. Одним із найбільш визначальних факторів, від якого залежать властивості сплавів, є їх фазовий склад. У літературі ж практично відсутні роботи, в яких розглядаються питання впливу фазового складу на кінетику анодних процесів у широкому спектрі фазового складу й у широкому діапазоні потенціалів.

Окрім вирішення прямої задачі, пов'язаної з прогнозуванням кінетичних закономірностей анодних процесів на сплавах, знання взаємозв'язку між фазовим складом сплавів і їх електрохімічними властивостями дозволить вирішувати зворотню задачу – визначення фазового складу сплавів на підставі їх анодних поляризаційних характеристик. Це є найбільш актуальним у випадку тонких шарів електролітичних покриттів сплавами або незначної кількості легуючих компонентів у них, коли визначення фазового складу традиційним рентгенофазовим методом ускладнене. Крім того, електролітичні сплави можуть містити складні та наднасичені фази з непевною кристалічною структурою, що додатково ускладнює фазову ідентифікацію рентгенофазовим методом.

Отже, визначення зв'язку електрохімічних властивостей сплавів з їх фазовим складом є безсумнівно актуальною задачею як з наукового, так і з практичного погляду.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження виконано на кафедрі фізичної та неорганічної хімії Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України «Дослідження хімічних і кристалізаційних стадій при катодному осадженні та анодному розчиненні металів» (2000–2002 рр., номер держреєстрації 0100U5241), «Дослідження термодинамічних і кінетичних аспектів електрохімічно сформованих поверхневих шарів на металах» (2003–2006 рр., номер держреєстрації 0103U000540), «Розвиток теорії взаємодіючих стадій електроосадження і розчинення металів з участю електронодонорних поверхнево-активних речовин» (2006–2008 рр., номер держреєстрації 0106U000783), «Фізико-хімічні процеси в наноструктурованих електрохімічних системах» (2009–2011 рр., номер держреєстрації 0109U000125), «Полядерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку» (2012–2014 рр., номер держреєстрації 0112U000185).

Мета і задачі дослідження. *Метою* роботи є встановлення взаємозв'язку між кінетикою початкових стадій анодних процесів на електролітичних цинкових сплавах і їх фазовим складом.

Для реалізації мети роботи необхідно вирішити такі *задачі*:

- сформулювати загальну модель кінетики початкових стадій анодних процесів на окремих складових цинкових сплавів (Zn, Sn, Ni), яка б враховувала можливі стадії хімічних і електрохімічних перетворень і формування нових фаз;
- виявити вплив сплавоутворення на кінетику і механізм початкових стадій анодного розчинення індивідуальних компонентів сплавів;
- виявити вплив структурних характеристик електролітичних цинкових сплавів на анодні процеси за їх участю.

Об'єкт дослідження – електрохімічні процеси на поверхні цинкових сплавів і металів, які входять до їх складу, під час анодної поляризації в розчинах електролітів.

Предмет дослідження – закономірності кінетики і механізму початкових стадій анодних процесів на гальванічних сплавах цинку (Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni, Zn-Sn) і їх складових (Zn, Sn, Ni).

Методи дослідження: вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу і циклічна вольтамперометрія (дослідження анодних процесів на металах і сплавах); титриметричний і спектрофотометричний аналізи, рентгенівська флуоресцентна спектроскопія (визначення хімічного складу сплавів); растрова електронна мікроскопія (дослідження фазового складу і морфології поверхні гальванічних осадів); рентгеноструктурний аналіз (дослідження фазового складу, структурних і субструктурних характеристик металів і сплавів).

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше:

– сформульовані узагальнені кінетичні схеми анодного розчинення і пасивації окремих компонентів сплавів (Zn, Sn, Ni) в розчинах електролітів;

– виявлено характер зміни термодинамічних і кінетичних параметрів процесів анодного розчинення індивідуальних компонентів цинкових сплавів унаслідок сплавоутворення;

– сформульовано математичну модель анодного розчинення і пасивації цинкових сплавів, що утворюють безперервний ряд твердих розчинів з легуючим корозійностійким металом, яка враховує зниження парціальних вільних енергій Гіббса компонентів сплавів унаслідок сплавоутворення і зменшення в ході анодної поляризації атомної частки цинку. У результаті моделювання знайдено пояснення явищ, які спостерігаються під час анодної поляризації η -фази цинкових сплавів;

– встановлено взаємозв'язок між анодними поляризаційними характеристиками на цинкових сплавах у лужних розчинах і їх фазовою будовою;

– показана можливість фазової ідентифікації сплавів на підставі їх анодних вольтамперних залежностей у лужних розчинах;

– у фазовому складі електролітичних Zn-Fe сплавів виявлено ϵ -фазу, яка відсутня на рівноважній діаграмі стану.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлений взаємозв'язок між анодними процесами на сплавах цинку та їх фазовим складом є підґрунтям для прогнозування корозійних властивостей сплавів на підставі їх фазового складу, що дозволить направлено розробляти нові покриття гальванічними сплавами. Цей взаємозв'язок також можна використовувати для вирішення зворотної задачі – визначення фазового складу сплавів на підставі їх анодних поляризаційних характеристик.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, відпрацювання методик і здійснення електрохімічних досліджень, титрометричне і спектрофотометричне визначення хімічного складу сплавів, а також обробка отриманих результатів здійснені здобувачем особисто. Постановку мети і завдань досліджень, узагальнення й обговорення результатів виконано здобувачем спільно з науковим керівником. Рентгеноструктурні дослідження виконані на кафедрі експериментальної фізики та фізики металів ДНУ ім. О. Гончара і в НДЛ «Хімії і технології порошкових матеріалів» УДХТУ. Електронно-мікроскопічні дослідження виконані на базі Українського державного інституту геологорозвідування. Рентгено-флуоресцентний аналіз виконаний у ВАТ «ДніпроАзот». Квантово-хімічні розрахунки виконані за участю д.х.н. Оковитого С.І. (ДНУ ім. Олеся Гончара).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на II, III, IV, V Українських з'їздах з електрохімії (Дніпропетровськ, 1999; Львів, 2002; Харків-Алушта, 2005; Чернівці, 2008); III Регіональній конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2001); IV, IX, XII, XVII Міжнародних молодіжних науково-практичних конференціях «Людина і космос» (Дніпропетровськ, 2002, 2007, 2010 і 2015); Всеукраїнській конференції молодих вчених з актуальних питань хімії (Київ, 2003); Всеукраїнській науковій конференції до 100-річчя кафедри фізичної хімії «Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь»

(Київ, 2005); I науково-практичній конференції з міжнародною участю «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях» (Черкаси, 2008); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (Одеса, 2013).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано в 20 наукових працях, з них 11 статей: 10 – у журналах, які входять до переліку наукових фахових видань України, 1 стаття – в закордонному науковому фаховому виданні та 9 тез доповідей і матеріалів наукових і науково-технічних конференцій.

Структура та обсяг роботи. Робота викладена на 172 сторінках, містить 56 рисунків і 17 таблиць, складається з вступу, літературного огляду, трьох експериментальних розділів, висновків, переліку використаних джерел, що містить 245 найменувань, чотирьох додатків.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Електролітичні сплави цинку

Електролітичне цинкування є найпоширенішим процесом, який застосовують для захисту від корозії сталевих виробів. Головними причинами вибору цинку є його відносно низька вартість і здатність забезпечувати ефективний катодний захист сталі. Цинк характеризується невисокою швидкістю корозії в атмосфері й більшості природних вод за рахунок формування пасивних плівок гідроксидів і оксидів цинку або основних солей. Немаловажне значення має також і відносна простота нанесення цинкових покриттів.

Для покращення функціональних властивостей цинкових покриттів, насамперед їх корозійної стійкості, все частіше використовують електролітичне легування. Використання сплавів також обумовлене повною відмовою від кадмію як захисного покриття на сталі.

Серед великої кількості відомих електролітичних сплавів цинку лише кілька впроваджені в промисловість. Зазвичай використовують сплави Zn-Fe і Zn-Ni. Зрідка – покриття зі сплавів Zn-Co. Для спеціальних призначень знайшли використання також сплави Zn-Mn і Sn-Zn [1]. За винятком цинк-олов'яних сплавів, у яких вміст олова становить, зазвичай, 70%¹, у всіх інших сплавах вміст легуючого металу не перевищує 20%.

1.2 Електролітичні сплави цинку з металами родини Феруму

Покриття зі сплавів Zn-Ni за оптимального вмісту легуючої добавки (9–19%) характеризуються в 3–10 разів більшою корозійною стійкістю в порівнянні з цинковими покриттями [2–19] і є найбільш корозійностійкими серед сплавів цинку з металами родини Феруму [20–22]. Так, корозійна стійкість Zn-Ni

¹Примітка. Вміст металів у сплавах надано в атомних відсотках.

покриттів у сольовому тумані, згідно з [22], більша за 3000 год. Цинк-нікелеві сплави вважаються гідною заміною кадмієвих покриттів [9, 15, 17, 22, 23], і тому переважна частина робіт, присвячених розробці електролітів для осадження покриттів зі сплавів цинку й дослідженню їх властивостей, стосується саме сплавів Zn-Ni.

Основною перевагою сплавів Zn-Fe є їх відносно низька вартість, а також можливість отримання на їх поверхні конверсійних покриттів. Крім того, Zn-Fe сплави мають задовільну зварюваність і оброблюваність і можуть бути використані для електроосадження на сталеву смугу. Їх також використовують як основу під фарбу [24].

На відміну від сплавів Zn-Ni єдиної думки щодо оптимальної концентрації заліза в сплавах Zn-Fe немає. Так, згідно з [25], найбільшою корозійною стійкістю характеризуються сплави Zn-Fe з вмістом заліза до 33%. Згідно з іншими роботами, оптимальна концентрація заліза становить: 19–39% [26]; 4–27% [27]. Відповідно ж до [28], сплави Zn-12% Fe не мають переваг перед чистим цинком, а найстійкішими до атмосферної корозії є сплави Zn-(33–53)% Fe.

Характерною ознакою гальванічних сплавів Zn-Co є покращення їх функціональних властивостей у порівнянні з цинком уже за незначного вмісту Co – (0,1–1,3)% [29–33]. Сплави Zn-Co з низьким вмістом легуючого компонента, зазвичай, пасивують [31, 32]. Так, Zn-0,6% Co покриття з чорною оксидною плівкою, одержаною хроматуванням, у 5–6 разів перевищують за корозійною стійкістю хроматовані цинкові покриття [31].

У роботах [35, 36] досліджено корозійну поведінку Zn-Co сплавів з більшим вмістом кобальту (16–20%). Показано, що корозійна стійкість цих покриттів у 2–4 рази вище, ніж традиційних Zn-1% Co сплавів. Час до появи білої іржі в камері сольового туману для осадів Zn-16% Co склав 500 год., червоної – 1900 год. [35].

1.2.1 Фазовий склад сплавів цинку з металами родини Феруму

Більшість фізичних і хімічних властивостей гальванічних покриттів є структурно чутливими. Структурні характеристики гальванічних покриттів сплавами залежать від багатьох факторів, які пов'язані з кількісним вмістом компонентів у сплавах, і визначаються складом робочих електролітів, природою підкладки й умовами електроосадження (величинами густини струму й потенціалу, температурою електроліту, режимом перемішування).

Найважливішим параметром структури, що визначає основні функціональні властивості сплавів, є фазовий склад. Зазвичай, найкращими експлуатаційними властивостями характеризуються однофазові сплави, що складаються з інтерметалідів [2, 9, 10, 12, 16, 37, 38].

Відповідно до діаграм стану [39–41], сплави цинку з вмістом Fe, Co або Ni до 20% складаються з фаз, наданих у табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Хімічна формула й кристалічна структура фаз сплавів Zn-Fe, Zn-Co і Zn-Ni

Фаза	Хімічна формула	Кристалічна структура
η -Zn	Zn	hcp ¹
ζ -Zn-Fe	FeZn ₁₃	monoclinic
δ_1 -Zn-Fe	FeZn ₁₀ або FeZn ₇	hcp
Γ_1 -Zn-Fe	Fe ₁₁ Zn ₄₀ або Fe ₅ Zn ₂₁	fcc
Γ -Zn-Fe	Fe ₃ Zn ₇ або Fe ₃ Zn ₁₀	bcc
γ_2 -Zn-Co	CoZn ₁₃	monoclinic
γ_1 -Zn-Co	CoZn ₇	cubic
γ -Zn-Co	Co ₅ Zn ₂₁	simple cubic
δ -Zn-Ni	NiZn ₈ або Ni ₃ Zn ₂₂	monoclinic
γ -Zn-Ni	Ni ₅ Zn ₂₁ або NiZn ₃	bcc
α -Ni	Ni	fcc

Примітка. Міжнародні позначення типу кристалічної решітки. hcp – щільна гексагональна упаковка; monoclinic – моноклінна; fcc – гранецентрована кубічна; bcc – об'ємноцентрована кубічна; simple cubic – проста кубічна.

Визначенню фазового складу покриттів сплавами цинку присвячена чимала кількість досліджень. Залежність фазового складу гальванічних сплавів Zn-Fe, Zn-Co і Zn-Ni від їх кількісного вмісту показана в табл. А.1–А.3 (див. додаток А). Зазначимо, що в деяких літературних джерелах не розрізняли фазу кристалічного цинку й фазу твердого розчину заміщення на основі цинку (η -фазу) та позначали їх однаково – Zn або η .

З наведених у табл. А.1–А.3 даних видно, що розподіл фазового складу гальванічних сплавів цинку з металами родини Феруму за вмістом компонентів не збігається з термодинамічно рівноважними сплавами й залежить від складу робочих електrolітів. Фазовий склад електролітичних покриттів може збігатися з діаграмами стану лише у вузькому діапазоні концентрацій легуючого металу.

Згідно з роботами, цитованими в табл. А.1–А.3, а також [51, 4, 12, 84, 85, 86, 87, 88], цинкові покриття з вмістом Fe, Co або Ni до 4–8% найчастіше складаються з однієї η -фази. Сплави, які містять до 11–15%, доволі часто – двофазові. Ці сплави крім η -фази (або фази Zn) містять також інтерметалічні сполуки. Починаючи з вмісту легуючого металу 13% електроосаджуються переважно сплави, які складаються лише з інтерметалічної сполуки.

Незбіжність між діапазонами існування певної фази в гальванічних і металургійних сплавах вказує на утворення під час електроосадження термодинамічно нерівноважних сплавів, зокрема – пересичених і ненасичених фаз. Так, однофазовий твердий розчин на основі цинку в електролітичних сплавах ідентифіковано, коли вміст легуючого компонента становив до 20%. Згідно з рівноважними діаграмами стану, розчинність металів родини Феруму в цинку, не досягає і 0,01% [39, 40].

Існування η -фази в широкому діапазоні концентрацій компонентів може вказувати на безперервну зміну мікроструктури без істотних фазових перетворень. Так, у роботах [43, 51, 52, 63, 64, 69] показано, що зі збільшенням вмісту Fe або Ni в сплавах параметри гексагональної кристалічної решітки η -фази поступово змінюються до певного значення, після чого не залежать від кількісного складу сплавів. Параметр a зростає, c – зменшується; співвідношення

c/a зменшується (табл. 1.2) та може досягти величин, менших за 1,633 (значення для гексагональної щільно упакованої кристалічної решітки).

Таблиця 1.2

Значення відношення осей c/a кристалічної решітки цинку

Система	Вміст легуючого компонента, ат%	c/a	Фазовий склад	Джерело
Zn	0	1,856	Zn	[43]
Zn-Fe	5,2	1,73	η	[66]
	11,3	1,6	η	[89]
	12	1,6	η	[67]
	13	1,60	η	[66]
	14,9	1,60	$\eta+\Gamma$	[69]
	16,3	1,63	η	[68]
	18	1,60	$\eta+\Gamma$	[65]
Zn-Co	1	1,804	η	[76]
	6,6	1,71	$\eta+\gamma_1+\gamma$	[81]
	1,3	1,846	η	[87]
Zn-Ni	5,5	1,75	η	[51]
	5,6	1,57	η	[90]
	7,3	1,56	η	[52]
	8,2	1,58	η	[43]
	11	1,563	$\eta+\text{Zn}+\gamma$	[60]

Інтерметалічні фази, одержані електроосадженням, можуть бути як ненасичені, так і перенасичені порівняно з термодинамічно рівноважними сплавами (дані табл. А.1–А.3 і [7]). Згідно з роботами [50, 58], γ -фаза була єдиною, коли вміст Ni становив до 43%, що набагато перевищує інтервал її існування на фазових діаграмах стану (26% [39]). Величини параметрів кристалічних ґраток інтерметалідів, одержаних електроосадженням, ясна річ, можуть відрізнятися від термодинамічно рівноважних сплавів, і вони залежать від вмісту Fe, Co або Ni в покриттях [7, 9, 14, 43, 44, 50, 60, 65].

Треба зазначити, що моноклінну фазу δ в сплавах Zn-Ni ідентифіковано набагато рідше, ніж фази η і γ . Моноклінна ж ζ -фаза в Zn-Fe електролітичних покриттях практично не спостерігається. Наприклад, серед розглянутих робіт її

лише було виявлено в складі сплавів Zn-(7–8)% Fe, одержаних зі застосуванням імпульсного режиму електролізу [91].

1.3 Електрохімічні і корозійні властивості сплавів на основі цинку

У літературі називають кілька причин більшої антикорозійної стійкості легованих цинкових покриттів:

- зменшення активності цинку за рахунок збільшення величини потенціалу саморозчинення [4, 16, 17, 85];

- селективне розчинення більш електронегативного компонента сплаву (знецинкування), внаслідок чого утворюється захисний шар, збагачений більш корозійностійким компонентом [3, 6, 8, 10, 13, 18, 36];

- структурні особливості сплавів [9, 12, 32, 34, 58, 92];

- вплив легуючої домішки на процес формування й властивості плівок із продуктів корозії [15, 34, 78, 79, 85, 92–99];

- корозійне розтріскування [4, 11, 100].

Звичайно, зазначені фактори діють у сукупності. Наприклад, згідно з одним із запропонованих механізмів антикорозійної дії сплавів цинку з металами родини Феруму [2, 10, 18, 86], знецинкування покриттів приводить до утворення складного бар'єрного шару, який складається з металевої поверхні, збагаченої легуючим компонентом, і продуктів корозії цинку.

У ранніх дослідженнях антикорозійної поведінки сплавів основну увагу приділяли визначенню зв'язку між хімічним складом і корозійною стійкістю сплавів [3–5, 13, 36]. Виявлено, що зі збільшенням вмісту легуючого компонента в цинкових покриттях приблизно до 20% їх корозійна стійкість зростає [16, 36]. Автори робіт [2, 3, 5, 8, 10, 11, 101] показали, що залежності часу до появи червоної іржі й струму корозії $i_{\text{кор}}$ [9, 10, 37, 102] від вмісту нікелю в Zn-Ni покриттях мають екстремальний характер. На рис. 1.1 наведено приклад таких залежностей. Зазвичай, екстремум спостерігався за 13–16% Ni [3–5, 8, 10, 11, 101].

Згідно з [2], найкращу корозійну стійкість мали покриття з вмістом Ni від 15 до 24%.

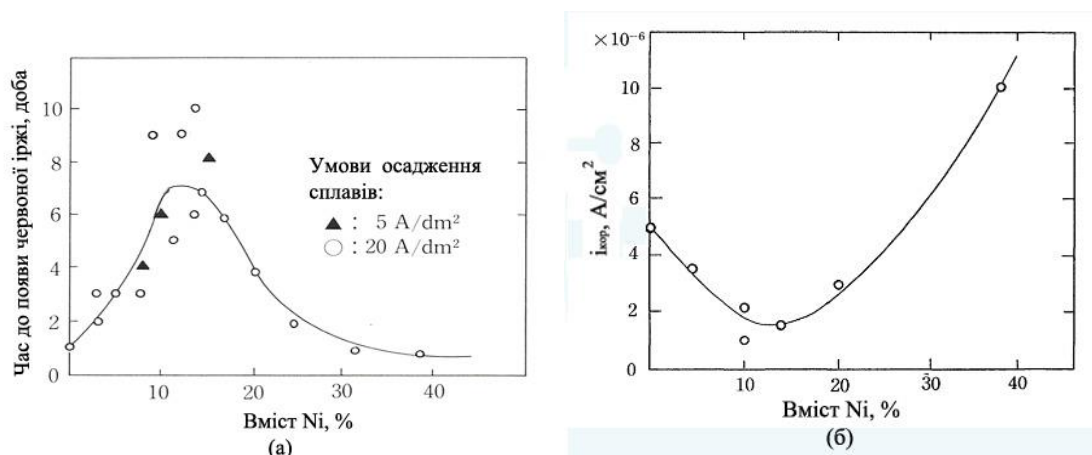


Рис. 1.1. Залежності часу до появи червоної іржі (а) і струму корозії (б) від вмісту Ni в сплавах Zn-Ni [10]

Автори робіт [3, 5] екстремальну залежність корозійної стійкості від вмісту легуючого компонента в покриттях зі сплавів пояснюють тим, що за певної кількості легуючого компонента сплави перестають бути анодними відносно сталевій підкладки. Тобто діапазон концентрацій Ni, за якого спостерігається максимальна корозійна стійкість цинкових сплавів, відповідає найкращому балансу між їх захисними й анодними властивостями. У інших роботах екстремальний характер залежності корозійних властивостей від концентрації компонентів у сплавах пов'язують: з фазовим складом [10], з фазовим складом і розміром зерен [9, 37], з фазовим складом і відсутністю пор [8], з розміром зерен [2] і з утворенням під час корозії на покриттях з максимальною антикорозійною стійкістю тонких, близько розташованих тріщин [11].

Зниження корозійної стійкості з підвищенням вмісту легуючого компонента спостерігали й для Zn-Co [34, 102, 103]. Це явище було пояснено зміною структурних характеристик сплавів, а саме: фазового складу [34, 103] й розміру зерен [34].

З вище викладеного можна зробити висновок, що найкращі антикорозійні властивості цинкових сплавів спостерігаються за такого вмісту легуючого

компонента, який забезпечує оптимальне співвідношення між хімічним складом і структурними характеристиками сплавів.

1.3.1 Селективне розчинення сплавів

Рівноважні електродні потенціали цинку й металів родини Феруму дуже різняться, тому під час анодного розчинення сплавів Zn-(Fe, Ni, Co) вірогідне селективне розчинення цинку, яке приводить до формування на їх поверхні нерівноважного шару, збагаченого більш електрододатним компонентом і структурними дефектами [104].

На думку авторів [3, 8, 6, 10, 13, 86] збагачення поверхневого шару легуючим компонентом і є причиною кращої корозійної стійкості сплавів цинку порівняно з чистим цинком. Наприклад, зниження швидкості корозії під час корозійних випробувань у сольовому тумані й розчині NaCl сплавів Zn-Ni у роботі [13] пов'язано зі знецинкуванням їх поверхні.

Ефект підвищення антикорозійного захисту осадів сплавами за рахунок селективного розчинення цинку також пов'язується зі зниженням їх активності в результаті підвищення електродного потенціалу [10, 100], а також зі збільшенням здатності до пасивування [34, 78, 79]. Так, зсув стаціонарного потенціалу в електрододатному напрямі виявлено в роботах [3, 4, 13, 18, 36, 86, 105].

Збільшення вмісту легуючого компонента в поверхневих шарах доведено фізичними методами, наприклад: Оже-електронною спектроскопією [100] після трирічних випробувань Zn-14% Ni в індустриальній атмосфері і рентгено-флуоресцентною спектроскопією [3] після 200 год. витримки в розчині NaCl.

Селективне розчинення сплавів спостерігається не лише під час тривалих випробувань (не менше доби), але й у ході реєстрації потенціостатичних і потенціодинамічних залежностей [2]. Так, під час потенціодинамічної анодної поляризації Zn-12% Ni і Zn-24% Ni у 5% розчині NaCl вміст нікелю в поверхневому шарі зростає до 15 і 39%, відповідно [2]. Знецинкування сплавів під

час корозії показано й в інших роботах: Zn-Ni [10, 11, 54, 84], Zn-Co [36, 79], Zn-9% Fe [23, 105].

На думку деяких дослідників селективне розчинення цинку має і негативний вплив на антикорозійні властивості цинкових сплавів. Так, згідно з [3, 4, 11], знецинкування призводить до зменшення катодного захисту сталевих виробів. Переважне ж розчинення цинку на початкових стадіях корозії забезпечує гарний гальванічний захист [12].

Роль бар'єрного шару, збагаченого легуючим компонентом, у гальмуванні корозійних процесів на сплавах ставиться під сумнів авторами роботи [100], згідно з дослідженнями яких, електродний потенціал Zn-Ni покриттів, визначений після видалення продуктів корозії, практично не змінюється всупереч виявленому збагаченню поверхневого шару нікелем.

Зазначимо, що селективне розчинення цинку може призвести до розтріскування сплавів. Але, щодо впливу цього явища на корозійну стійкість у дослідників немає єдиної думки. Корозійне розтріскування детальніше розглядається в розд. 1.3.4.

1.3.2 Вплив структурних особливостей сплавів на їх електрохімічні і корозійні властивості

Поняття структура в разі гальванічних покриттів включає такі характеристики, як фазовий склад, текстура, величина, форма й дефекти кристалітів, особливості границь зерен, кристалографічна морфологія поверхні, мікрогеометричний профіль та ін. Усі параметри структури гальванічного осаду впливають, хоча й неоднаково, на кінетику катодних і анодних реакцій, які відбуваються під час корозії [106].

Найкращу корозійну стійкість Zn-(9–19)% Ni покриттів найчастіше пов'язують з γ -однофазною структурою [9, 10, 12, 16, 37]. Так, сплави з вмістом Ni від 11 до 18%, які мають корозійну стійкість у 8 разів більшу, ніж цинкове покриття (рис. 1.1 (б)), переважно складаються з γ -фази. У разі відхилення від

цього діапазону концентрацій осаджуються двофазові $\eta+\gamma$ або $\gamma+\alpha$ покриття [10]. До того ж $\gamma+\alpha$ сплави менш корозійно стійкі, ніж $\eta+\gamma$ сплави, що пояснюється тим, що ці сплави можуть бути катодними відносно сталі.

Поява в складі сплавів поряд з η -фазою інтерметалічної сполуки в деяких випадках призводить до зниження корозійної стійкості покриттів. Згідно з [58], Zn-(13–15)% Ni покриття, які складаються з єдиної η -фази, характеризуються кращою корозійною стійкістю, ніж Zn-(>15)% Ni покриття, які складаються з суміші η - і γ -фаз. Двофазові ($\eta+\gamma_2$) Zn-(2,18–3,72)% Co сплави також були менш корозійно стійкими, порівняно з η -однофазовими Zn-(0,58–1,00)% Co сплавами [34]. Причини ж більшої антикорозійної стійкості інтерметалічних сполук у наявній літературі не обговорюються.

На думку авторів [93] основними факторами, які визначають корозійну стійкість Zn-Ni покриттів, є недосконалість кристалічної решітки, розмір і однорідність зерен. Згідно з [107], покриття з більш щільною й однорідною структурою характеризуються вищими антикорозійними властивостями. У ряді досліджень показано, що легування цинку приводить до електроосадження покриттів з більш дрібнозернистою і щільною структурою [2, 9, 15, 34, 37, 93].

Серед η -однофазових Zn-Co сплавів покриття з меншою зернистістю характеризуються кращою корозійною стійкістю, ніж покриття з більш грубою зернистістю [34]. На думку авторів це пояснюється більшою щільністю границь зерен, що прискорює формування стійкої пасивуючої плівки.

Взаємозв'язок між розміром зерен і корозійною стійкістю цинкових покриттів у [108] пояснюється тим, що завдяки незначного розміру зерен оксид, який формується на границях зерен, краще вкриває внутрішні ділянки зерен, унаслідок чого більша частка поверхні вкривається пасивуючою оксигеновмісною плівкою. У [109] показано, що Zn-Ni покриття з меншим вмістом нікелю, але однорідніші за розподілом зерен, компактні й дрібнозернисті, характеризуються більшою корозійною стійкістю. Суттєвим недоліком зазначеної роботи є те, що фазовий склад сплавів не досліджено.

У результаті легування цинку металами родини Феруму можливе утворення η -фази зі зміною параметрів гексагональної кристалічної решітки цинку – a і c (розд. 2.1.2). Ця зміна приводить до зменшення аксіального відношення c/a , характерного для цинку. Тобто під час легування відбувається формування щільнішої і менш деформованої кристалічної гексагональної решітки. На думку авторів [32] це може бути причиною зменшення анодного розчинення цинку.

Корозійні властивості гальванічних покриттів залежать від їх текстури [58, 110–113]. Текстура пов'язана з поверхневою морфологією покриттів, і оптимізація текстури й морфології може бути вирішальним фактором, який сприяє покращенню корозійної стійкості та інших функціональних властивостей покриттів.

Уважається, що енергія активації розчинення зростає з підвищенням щільності упаковки атомів у кристалічній решітці. Тобто кристалографічна площа з найбільшою щільністю упаковки повинна характеризуватися найнижчими показниками корозійного руйнування. Для гексагональної щільно упакованої решітки площа пакування зменшується в ряду кристалографічних площин $(00.1) > (hk.0) > (h0.0)$ [112]. Таким чином, з найменшою швидкістю метал повинен розчинятися з поверхні, яка характеризується низькоіндексними кристалографічними площинами.

Текстура впливає не тільки на швидкість активного розчинення металу, а й на властивості пасивуючих плівок. Відповідно до [92], на поверхні покриттів з базисною площиною формується найбільш корозійностійка плівка з цинк оксиду.

Анодну поведінку монокристалів цинку з поверхнями, паралельними кристалографічним площинам (00.1) , (10.0) і (11.0) , вивчали в 1 моль/л розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і в 0,5 моль/л розчині NaOH [114]. У розчині амоній сульфату швидкість корозії на всіх трьох поверхнях приблизно однакова. Однак, морфологічні дослідження показали, що корозійне руйнування здебільшого відбувається на поверхні $\{11.0\}$, а поверхня $\{00.1\}$ зазнає корозії в найменшій мірі, порівняно з іншими поверхнями. У розчині лугу найбільша швидкість корозії спостерігається на поверхні $\{11.0\}$, а найменша – на $\{00.1\}$. Із чого

зроблено висновок, що оксидні плівки, які формуються на поверхні (00.1), є найбільш захисними.

Згідно з [113], цинкові покриття, які характеризуються однією базисною текстурою (00.2), є більш корозійно стійкі, порівняно з покриттями, що складаються зі суміші текстур (00.2) і (10.3). Зі зменшенням на рентгенограмах інтенсивності рефлексу (00.2) величина струму корозії цинку зростає.

Найкращими антикорозійними властивостями характеризуються цинкові покриття, для яких значення відносного текстурного коефіцієнта (RTC) площини (00.2) є найвищим [112]. Але, на підставі даних [112], однозначно пов'язати високі антикорозійні характеристики цинкових покриттів лише з текстурою (00.2) не можна, бо водночас з текстурою змінюються й інші структурні характеристики покриттів (компактність, розмір зерна, гомогенність структури тощо). Так, найбільший ($859 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) і найменший ($16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) струми корозії спостерігаються для покриттів з практично однаковим RTC площини (00.2) – $12 \div 18\%$. Зазначені покриття відрізняються між собою морфологією: покриття з кращою корозійною стійкістю мають дрібніші зерна.

Відмінності в корозійній стійкості цинкових покриттів, низьколегованих сурмою або свинцем, також пов'язано з відмінностями в їх текстурі [110]. Унаслідок додавання до цинкового покриття свинцю змінюється кристалографічна орієнтація від базисної до пірамідальної, до того ж антикорозійні властивості погіршуються.

Згідно з [111], найбільш корозійно стійкі електролітичні цинкові покриття характеризуються досконалою аксіальною текстурою з віссю [11.0], перпендикулярною до їх поверхні. До того ж на корозійну стійкість цинкових покриттів впливають величини середнього кута розсіяння аксіальної текстури $\bar{\alpha}$ і відсоткова частка кристалітів з безладним орієнтуванням ϵ . Так, за $\bar{\alpha} = 13,70^\circ$ і $\epsilon = 11,0\%$ струм корозії $i_{\text{кор}}$ дорівнює $0,19 \text{ A}/\text{m}^2$, а за $\bar{\alpha} = 17,20^\circ$ і $\epsilon = 39,1\%$ – $i_{\text{кор}} = 0,6 \text{ A}/\text{m}^2$.

Призматична і пірамідальна орієнтації низького індексу Zn-(0,2–8) % Co сплавів, згідно з [77], помітно впливають на швидкість корозії. Так, струми корозії в разі пірамідальної орієнтації низькі. Тоді як призматична орієнтація збільшує

швидкість корозії. Базова ж орієнтація і високий індекс пірамідальної орієнтації несуттєво впливають на швидкість корозії. Однак, автори роботи [77] зазначають, що не можна напевно визначити, який саме фактор впливає на швидкість корозії: текстура чи вміст кобальту в сплавах, які пов'язані між собою.

Якщо швидкість корозії цинкових покриттів залежить від текстури, то в процесі корозії повинне змінюватися співвідношення між кристалітами з різною орієнтацією. Під час корозійних досліджень покриттів Zn, Zn-0,4% Fe і Zn-0,6% Co у розчині NaCl + NaHCO₃ (pH 6,8) значення RTC площин (20.1) як зменшувалось, так і збільшувалось [19]. Зокрема, RTC площини (20.0) для всіх трьох покриттів і RTC (20.2) для Zn і Zn-Co протягом корозії зменшувалось, а RTC (20.2) для Zn-Fe і (20.3) для Zn і Zn-Co зростало. Величини RTC низькоіндексних площин (10.0) і (11.0) або не змінювались у ході корозійних досліджень, або зростали. Найбільше збільшення RTC спостерігалось для орієнтації (11.0) Zn-Co покриття. Порівняно з іншими покриттями найбільш корозійно стійкими виявились сплави Zn-Co, для яких характерне найбільше значення RTC текстури (11.0).

Про вирішальну роль текстури й морфології в корозійній поведінці цинку і його сплавів свідчать і автори [58]. Струм корозії в 5% розчині NaCl як цинкових, так і цинк-залізних покриттів зростає, якщо інтенсивність текстури (00.1) зменшується. Окрім базисної текстури (00.1) покриття містили також пірамідальну текстуру (10.X).

Таким чином, більшість розглянутих літературних джерел щодо впливу текстури на корозійні характеристики цинку і його сплавів свідчать про найбільшу корозійну стійкість базисної площини (00.1). У деяких роботах вказується на більшу корозійну стійкість покриттів з призматичною текстурою (11.0). Не дивлячись на вказані суперечності, практично у всіх джерелах визначається покращення корозійної стійкості зі зростанням ступеня досконалості текстури покриттів.

Згідно з корозійними дослідженнями цинк-нікелевих сплавів (6–11% Ni) в сольовому тумані [115], період 5% червоної корозії залежить від морфології

поверхні покриттів. Спостерігається зростання корозійної стійкості в ряду: дендритна морфологія – пірамідальна – глобулярна – волокниста. Також виявлено, що корозійна стійкість збільшується з підвищенням вмісту нікелю. Але з роботи не зрозуміло, чи мали покриття з різною морфологією однаковий хімічний і фазовий склад.

На підставі порівняння корозійних і структурних характеристик покриттів Zn, Zn-0,5% Fe, Zn-0,7% Co і Zn-13% Ni, а також складу, сформованих на їх поверхні продуктів корозії, припускається [92], що більша корозійна стійкість Zn-Co і Zn-Ni пов'язана з більшою дефектністю кристалічних ґраток цих сплавів. Спотворення кристалічної решітки, зазвичай, збільшує поверхневу активність металу, що сприяє утворенню оксидної пасивуючої плівки і визначає її властивості. Однак, у роботі порівнюються сплави, що різняться між собою хімічним вмістом і фазовою будовою: тверді розчини (Zn-Fe і Zn-Co) і інтерметаліди (Zn-Ni). Тому, зроблений висновок, щодо впливу дефектності кристалічних ґраток на корозійні властивості покриттів викликає сумніви.

Про визначальну роль дефектності кристалічної решітки Zn-Ni сплавів на їх корозійну поведінку зазначено і в [93]. Струм корозії з підвищенням міри спотворення кристалічної решітки зменшується.

1.3.3 Вплив складу й властивостей продуктів корозії на корозійні характеристики цинку і його сплавів

Швидкість корозії цинку залежить від складу, кількості й механізму формування продуктів корозії. Склад продуктів корозії може бути різноманітним. Він визначається корозійним середовищем і умовами експонування.

У прісних водах найпоширенішими продуктами корозії цинку є ZnO і Zn(OH)₂. У воді, насиченої повітрям або CO₂, продукти корозії переважно складаються з цинк карбонату. Якщо у воді містяться розчинні хлориди, утворюються переважно основні хлориди, а саме: ZnOHCl, Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O (ЗНС) тощо. Продукти корозії не завжди мають кристалічну структуру.

Наприклад, $Zn(OH)_2$, сформований на поверхні цинку в холодній водопровідній воді, аморфний [116]. Склад сполук цинку, які переважно входять до складу продуктів корозії і послідовність їх формування в чотирьох різних типах атмосферного середовища, показано на рис. 1.2.

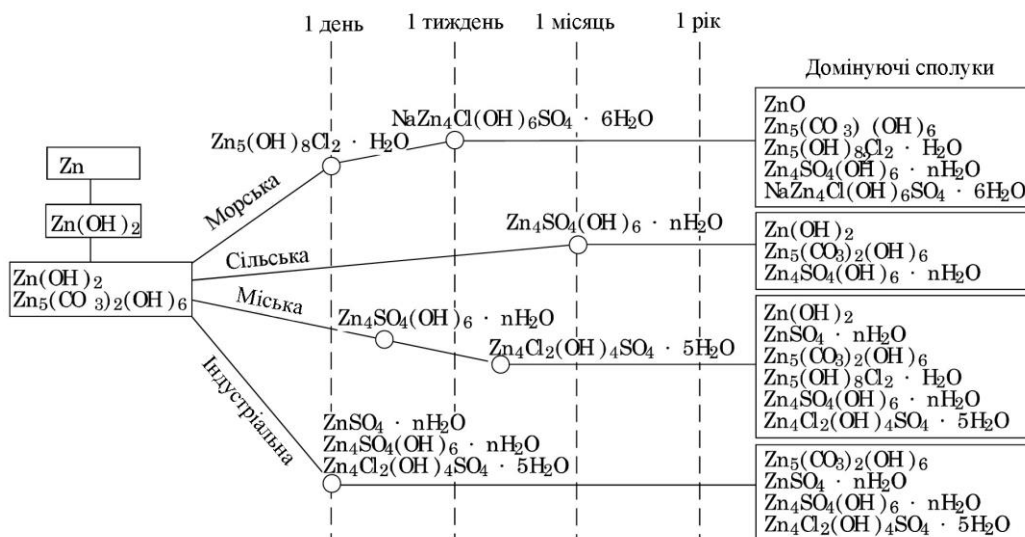


Рис. 1.2. Послідовність утворення продуктів корозії на цинку в різних атмосферних умовах [116]

До властивостей продуктів корозії, важливих для механізму корозії цинку і його сплавів, належать: питома електропровідність, компактність, адгезія, твердість, розчинність і здатність до розкладання. Ці властивості визначають електрохімічну активність, проникність, фізичну стабільність і хімічну стійкість продуктів корозії [116].

Значна частина робіт, у яких розглядається корозійна поведінка сплавів на основі цинку, присвячена визначенню складу продуктів корозії. Так, до складу продуктів корозії, згідно з рентгенодифракційним методом, утворених під час експозиції у сольовому тумані, входять: на Zn-Ni – ZnO , $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ і невелика кількість $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ [15]; на Zn-Co – ZnO і ZHC [117]. Рентгенівською фотоелектронною спектроскопією на Zn-Ni покриттях виявлено – $Zn(OH)_2$ й $Zn(CO_3)_2$ [10]. Рентгеноструктурним аналізом виявлено ZHC на осадах Zn-5,0% Co після потенціодинамічних досліджень у 0,1 моль/л розчині NaCl [88] і ZnO , ZHC і $Zn_4(CO_3)(OH)_6 \cdot H_2O$ після 20 днів експозиції Zn й Zn-(≤18)% Co у 0,1 моль/л NaCl [36].

Продукти корозії, що утворюються під час атмосферної корозії на Zn-(13,07–61,79)% Ni покриттях, згідно з інфрачервоною спектроскопією з перетворенням Фур'є, складаються з $Zn(OH)_2$ і $ZnCl_2$ [118].

Причиною підвищення антикорозійної стійкості цинку в разі його легування, згідно з [34], є збільшення здатності покриттів до пасивування. У роботах [15, 34, 92–96] кращу антикорозійну стійкість сплавів пояснюють покращенням захисних властивостей пасивуючих плівок, сформованих на їх поверхні. Кращі захисні властивості пасивуючих плівок пов'язують, наприклад, з їх низькою питомою електропровідністю [93, 97].

У роботах [85, 97] вважається, що підвищення антикорозійної стійкості цинкових сплавів пов'язане з утрудненням дегідратації $Zn(OH)_2$, сформованого на їх поверхні, до ZnO . А оскільки властивості $Zn(OH)_2$ і ZnO різняться між собою, то будуть відрізнятися й антикорозійні властивості покриттів. Плівка з $Zn(OH)_2$ є компактною, і вона характеризується низькою електропровідністю, що є причиною гальмування катодної реакції відновлення кисню та корозійного руйнування цинку в цілому. А плівка з ZnO рихла [85] і є напівпровідником n-типу, і тому вона менш ефективна для гальмування катодної реакції.

У роботі [97] більшу стійкість проти корозії сплавів Zn-Al, Zn-Ni, Zn-Mn, Zn-Fe-Mg, Zn-Al-Mg, Zn-Ni-Co у сольовому тумані, порівняно з цинком, також пов'язано з утворенням на їх поверхні $Zn(OH)_2$. Цей висновок робиться на підставі того, що на перелічених сплавах рентгенофазовим аналізом зовсім не виявлено або виявлено в дуже незначній кількості ZnO , на відміну від цинку. Припускається, що Al, Ni, Mg, Co і Mn стабілізують $Zn(OH)_2$. Виявлену суперечність між високими антикорозійними властивостями сплавів Zn-Fe і наявністю на їх поверхні ZnO автори роботи пояснюють тим, що іони феруму, нібито наявні в ZnO , знижують питому електропровідність ZnO .

У роботі [85], на відміну від [97], вважається, що іони Fe^{2+} , які наявні в шарах сплаву Zn-Fe, сповільнюють перетворення $Zn(OH)_2$ у ZnO . Це і є причиною більшої корозійної стійкості хроматованих покриттів Zn-0,68% Fe порівняно з цинковими. Але ніяких доказів не приводиться.

У ряді робіт є свідчення про те, що до складу продуктів корозії, сформованих на сплавах Zn-Ni і Zn-Co, ZnO також входить. Так, на поверхні цих сплавів, після випробувань у сольовому тумані [15, 117] і після повного занурення в розчин NaCl [36], виявлено ZnO. У лужних середовищах як на Zn, так і на Zn-Co і Zn-Ni формується ZnO [95, 96].

Рентгенофазовим аналізом після 500 годин експозиції в розчині NaCl у складі продуктів корозії на цинку виявлено переважно ZnO, а на Zn-15% Ni – ZHC і сліди ZnO [13]. В умовах атмосферної корозії на покриттях сплавами Zn-0,7% Co і Zn-13% Ni цинк оксид рентгенофазовим аналізом не виявлено, на відміну від Zn і Zn-0,5% Fe [98]. Цей факт автори роботи пояснюють формуванням аморфного ZnO, який рентгенофазовим методом виявити неможливо. Наявність ZnO на всіх покриттях незалежно від їхнього складу показана за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Після випробувань у морській атмосфері протягом 1–2 років [100] на зразках з Zn-Ni покриттями рентгенофазовим аналізом виявлено ті самі продукти корозії, що і на цинку крім ZnO. Поряд з цим, під час випробувань у індустріальній атмосфері склад продуктів корозії, сформованих на Zn-Ni покриттях, не відрізнявся від складу продуктів корозії на Zn.

Більшу корозійну стійкість сплавів пов'язують також з утворенням на їх поверхні малорозчинних продуктів корозії, наприклад ZHC. Так, згідно з дослідженнями [78, 79], на Zn-Co і Zn-Mn сплавах у 5% NaCl утворюються гідрат цинк гідроксид хлориду, а в 1 моль-екв/л Na₂SO₄ – гідрати цинк гідроксид сульфатів (ZHS). На цинкових покриттях ці сполуки рентгенофазовим аналізом не виявлено. На підставі цього автори досліджень роблять висновок, що утворення ZHC і ZHS і є причиною кращої антикорозійної стійкості сплавів цинку.

Утворення ZHC і ZHS на думку авторів [78, 79] є наслідком місцевого підлуження середовища через селективне розчинення більш електронегативного компонента сплавів. Так, цинк з поверхні Zn-Co окиснюється до Zn²⁺, що приводить до появи вільних електронів, формування нейтральних атомів Гідрогену й виділення водню. Це викликає місцеве збільшення рН розчинів і

формування ZHC і ZHS. До того ж, чим більший вміст кобальту в покриттях, тим активніше відбувається розчинення цинку. Підтвердженням запропонованого механізму є відносне збільшення вмісту продуктів корозії зі збільшенням початкового вмісту Co.

У дослідженні [34] також вважається, що наявність кобальту в покриттях посилює розчинення цинку в середовищах, що містять іони хлору. Це спричиняє взаємодію між Zn^{2+} і Cl^- й утворення ZHC.

Пояснення збільшення антикорозійної стійкості цинку в разі його легування за рахунок утворення на поверхні сплавів малорозчинних продуктів корозії ZHC або ZHS викликає сумнів через те, що на поверхні цинку також були виявленні цинк гідроксохлориди, а саме: в розчинах натрій хлориду [119, 120] й у сольовому тумані [12, 78, 79, 97, 117]. Для вирішення цієї суперечності автори робіт [78, 79] висловлюють припущення, що ZHC на цинку формується через енергетичну неоднорідність його поверхні. Для пояснення ж більшої корозійної стійкості сплавів порівняно з цинком припускається, що утворення зазначених продуктів корозії на поверхні цинку відбувається повільніше, ніж на поверхні сплавів. У роботах [92, 98] більшу корозійну стійкість Zn-13% Ni і Zn-0,7% Co покриттів порівняно з Zn і Zn-0,5% Fe пов'язано з аморфною будовою пасивуючої плівки на цих покриттях і з формуванням більшої кількості гідратованого ZnO.

Однаковий склад продуктів корозії на цинку і його сплавах виявлено також у [36, 100, 121]. У більшості досліджень продукти окиснення легуючих домішок у пасивних шарах сплавів виявлено не було [15, 36, 88, 92, 100, 114, 118]. Як виняток можна вказати роботи [13, 98, 117], у яких було показано, що до складу продуктів корозії, сформованих на сплавах Zn-(Mn, Co, Ni), входять оксигеновмісні сполуки легуючого металу.

Про вирішальну роль формування пасивуючих шарів у корозійному процесі покриттів на основі цинку може свідчити те, що в середовищі, в якому оксидні плівки не утворюються $((NH_4)_2SO_4)$, струм корозії для цинку і його сплавів був практично однаковим, на відміну від розчинів NaCl, NaCl+NaHCO₃ і NaOH [92]. У [121] також показано, що сплави характеризуються кращою корозійною стійкістю

порівняно з цинком у середовищах, в яких корозійний процес супроводжується оксидним фазоутворенням. На думку авторів роботи [88] нижчий струм корозії для Zn-Co сплавів у розчині NaCl за рН 7, ніж за рН 3 і 13, пояснюється більшою стійкістю пасивуючої плівки в цьому розчині.

У ряді робіт вважається, що корозійна стійкість цинку і його сплавів у аерованих розчинах визначається електронними властивостями пасивуючих шарів із ZnO [94–96, 99]. Цинк оксид є напівпровідником n-типу, що є результатом надлишку Zn в нестехіометричному $Zn_{1+\delta}O$ ($\delta > 0$) [122]. Згідно з [99], включення в сформований на поверхні цинкового покриття ZnO електронних пасток (наприклад, атомів Co або Ni) приводить до гальмування швидкості визначальної для корозійного процесу в розчинах NaCl реакції $1/2O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^-$.

У дослідженнях [95, 96] показано, що на поверхні Zn, Zn-Co і Zn-Ni у нейтральних і лужних розчинах формуються плівки із ZnO, які являють собою n-напівпровідники. Зазначається [94, 95], що концентрація донорів електронів і відповідно електронна провідність пасивуючих шарів, сформованих на цинкових покриттях, зростають з підвищенням у їх складі концентрації Co або Ni. Ці сплави виявляють настільки високу електронну провідність, що катодний контроль корозійного процесу можна не враховувати. Лише анодний контроль корозійного процесу з участю твердофазних паралельних іонних механізмів повинен розглядатися для пояснення спостережуваних ефектів інгібування корозії, викликаних легуючими компонентами. Робиться припущення [94–96], що інгібування корозії цинку в разі його легування металами родини Феруму пов'язане зі стабілізацією оксидної плівки, яка обумовлена збільшенням її аморфного характеру і (або) гальмуванням транспортних процесів за участю іонів або вакансій у межах пасивуючого шару.

У [94] для пояснення гальмування корозії цинку після його легування запропоновано модель, згідно з якою, вакансії катіонів цинку взаємодіють із вакансіями легуючого компонента, внаслідок чого утворюються нерухомі іонні пари. Таким чином, негативно заряджені вакансії катіонів Zn в пасивуючій плівці, які виступають носіями заряду, зникають, що і викликає зменшення швидкості корозії.

1.3.4 Корозійне розтріскування сплавів

У деяких дослідженнях, на підставі того, що на цинкових сплавах, які характеризуються більшою корозійною стійкістю порівняно з цинком, спостерігається утворення тріщин (на відміну від цинку), робиться висновок, що саме корозійне розтріскування сплавів і є причиною покращення їх антикорозійних властивостей. Так, покриття Zn-14% Ni після довготривалих (2–3 роки) випробувань у індустриальному і морському середовищах були пронизані тріщинами [100]. Фактично корозійне розчинення відбувалося зі всього об'єму покриття, а не тільки з поверхні. Автори зазначеної роботи вважають, що утворення мережі тріщин гарантує додатковий катодний захист сталевих виробів. Причиною утворення тріщин під час корозії є внутрішня напруга, викликана включенням водню, утвореного під час електроосадження [84] або під час катодної реакції в ході корозійних дослідів [23, 84], і вибіркоче розчинення цинку або фаз більш багатих цинком [2, 34, 36, 54, 105].

Утворення тріщин під час експозиції в сольовому тумані спостерігали й на зразках Zn-(9–27)% Ni [11], Zn-(12–24)% Ni [2]. Припускається, що корозійні характеристики сплавів залежать від розміру й інтервалу тріщин. На найбільш корозійностійких покриттях тріщини були тонкіші й близько розташовані.

Розвиток тріщин під час корозійних випробувань у 0,01 моль/л розчині NaCl і в тропічній морській атмосфері спостерігаються на Zn-12,5% Fe покриттях, одержаних термічною обробкою оцинкованої сталі [105]. До того ж Zn-Fe покриття в NaCl виявились більш корозійно стійкими порівняно з цинковими покриттями не дивлячись на те, що на цинкових покриттях корозійне розтріскування не спостерігалось.

Відповідно до [84], тріщини, спричинені корозійним розтріскуванням Zn-Ni покриттів, не досягають сталеві основи. Про це свідчить той факт, що мікроаналізом цих покриттів залізо не виявлено.

Корозійне розтріскування виявлено також для сплавів Zn-1% Co і Zn-13% Ni у лужних розчинах [23]; для Zn-2,18% Co [34], Zn-5,0% Co [88], Zn-18% Co [36] і

Zn-(10–51)% Ni [37], Zn-(11–15)% Ni [86] у розчинах NaCl; для Zn-Ni у сольовому тумані [12]. Зазначимо, що на низьколегованих цинкових покриттях, які, зазвичай, складаються лише з η -фази, тріщини, зазвичай, не спостерігались [34, 36].

Не всі дослідники визнають появу тріщин під час корозії покриттів за позитивне явище, яке сприяє зростанню корозійної стійкості. Нижчу корозійну стійкість у лужних середовищах покриттів Zn-1% Co і Zn-13% Ni порівняно з цинком пов'язано саме з розтріскуванням цих покриттів [23]. Струм корозії покриттів Zn-2,18% Co, на яких було виявлено утворення тріщин, також був більший, ніж Zn-($\leq 1,00\%$) Co, на яких розтріскування не спостерігалось [34].

Таким чином, корозійне розтріскування не можна однозначно вважати причиною кращої антикорозійної стійкості сплавів порівняно з цинком. Висновок про те, що корозійне розтріскування сплавів є причиною зниження швидкості їх корозії робиться лише на підставі зіставлення корозійних властивостей сплавів, вкритих тріщинами, і цинкових покриттів, на яких тріщини не спостерігались. Скоріш за все, сплави виявляють кращі антикорозійні властивості порівняно з цинком не завдяки корозійному розтріскуванню, а всупереч йому.

1.4 Електролітичні сплави олова з цинком

Електролітичні осади Sn-Zn характеризуються високими антикорозійними властивостями: в них поєднуються захист бар'єру олова і електрохімічний захист цинку. Сплави Sn-Zn можна застосовувати за високої вологості й за значних коливань температури [123]. Відомо, що у важких атмосферних умовах цинкове покриття швидко розчиняється з утворенням основної солі. Олов'яне ж покриття протистоїть атмосферним впливам, але є дуже пористим за товщини менш ніж 25 мкм. Застосування сплаву Sn-Zn дозволяє використовувати позитивні властивості обох металів: зменшити пористість і знизити швидкість корозії. Покриття Sn-Zn мають високу корозійну стійкість, гарні фрикційні властивості і пластичність, а також здатність до паяння [124].

Відповідно до діаграми стану [125], Sn-Zn сплави утворюють лише механічні суміші металів з евтектикою за вмісту цинку 15%. Електролітичні сплави, як і металургійні, є гетерогенною сумішшю кристалітів Zn і Sn, незалежно від вмісту компонентів в них і від умов осадження [126–132].

Найкращу корозійну стійкість мають сплави, які містять 30–40% цинку [22, 127, 133–135]. Ці сплави відносно сталі є анодними, а їх пористість у порівнянні з чистим оловом значно нижче.

Стаціонарні потенціали сплавів Sn-Zn близькі до стаціонарного потенціалу чистого цинкового покриття вже за малого (~5%) вмісту цинку в сплавах [129, 131, 136–138]. Цей факт пов'язаний з фазовим розділенням Zn і Sn в гетерогенних сплавах і вказує на те, що початкова корозійна поведінка системи Sn-Zn буде визначатися властивостями Zn. У процесі корозії, через знецинкування, стаціонарний потенціал сплавів зсувається в електроодатному напрямі [129, 131, 138].

Високі антикорозійні властивості Sn-31% Zn гальванічних покриттів показано в роботі [127]. Згідно з корозійними випробуваннями в сольовому тумані, ці сплави є корозійно стійкішими, ніж Zn, Zn-11% Ni і Cd. На сплавах Sn-31% Zn зовсім не спостерігається біла корозія, а час до появи червоної іржи становить 750 год.

Згідно з корозійними випробуваннями олов'яно-цинкових покриттів [135], здійснених: в умовах атмосферної корозії, у тумані 3% розчину NaCl, за умови постійного занурювання в морську воду, а також в умовах, близьких до тропічного клімату, вміст цинку в гальванічних сплавах не повинен бути більшим за 64% і нижчим за 24%. Покриття з вмістом цинку 31–44% виявились найбільш корозійностійкими. Вони характеризуються кращими захисними властивостями, в порівнянні з хроматованим цинком, і близькі до покриттів з хроматованого кадмію.

Зниження швидкості корозії порівняно з індивідуальними металами (Zn або Sn) спостерігали й для низьколегованих покриттів як за оловом, так і за цинком. Так, згідно з [139], час до появи осередків червоної корозії на покриттях Zn-1% Sn, електроосаджених з лужних електролітів, спостерігається на ~500 год. пізніше, ніж нелегованого цинку.

У роботі [131] досліджено вплив атомної частки цинку на корозійні властивості електролітичних Sn-(≤ 21)% Zn сплавів. Виявлено, що підвищення вмісту цинку в олов'яній матриці до 9% викликає незначне зниження величини струму корозії в 3% розчині NaCl: від 27,2 μA (для чистого олова) до 20,1 μA . Збільшення вмісту цинку вже до 15% призводить до збільшення струму корозії більш ніж у два рази (45,2 μA). За подальшого збільшення частки цинку в сплавах струм корозії ще більше зростає. Причини зазначеного впливу вмісту цинку на корозійні властивості сплавів Zn-Sn не обговорюються.

Струми корозії в 6 моль/л розчині КОН залежать від вмісту цинку в сплавах [138]. Так, знайдені величини $i_{\text{кор}}$ зі збільшенням вмісту цинку в сплавах від 10 до 20% зростають від 266 до 392 μA .

Для пояснення більшої корозійної стійкості Sn-(20–53)% Zn сплавів у роботі [129] висловлено припущення, що через переважне розчинення цинку в процесі корозії повинні формуватися пітинги й щілини між кристалами олова. А оскільки катодна реакція виділення водню відбувається на всій поверхні сплаву, то утворення пітингів і щілин може викликати зниження IR складової через просторовий розподіл анодних і катодних ділянок. Це зниження IR складової і зумовить збільшення стаціонарного потенціалу, що в свою чергу приведе до безперервного зниження анодного струму і до збільшення терміну захисної дії покриттів.

У процесі корозії в розчинах Na_2SO_4 на поверхні Zn-(31–44)% Sn формуються нестехіометричні оксиди ZnO, SnO і SnO_2 [137]. Пасивуючі шари такого ж складу виявлено рентгено-дифракційним методом на поверхні Sn-(≤ 29)% Zn сплавів після їх анодної поляризації в лужних середовищах (КОН, 6 моль/л) [138].

1.5 Висновки і постановка завдань дослідження

З аналізу літературних джерел випливає, що одним із шляхів удосконалення функціональних властивостей металів є їх легування. Сплавотворення, зазвичай, приводить не до простого підсумовування властивостей вихідних компонентів, а до

утворення матеріалів з новими характеристиками. Серед сплавів промислового значення вагоме місце займають електролітичні антикорозійні покриття. Так, для покращення експлуатаційних властивостей цинкових покриттів, насамперед їх корозійної стійкості, їх легують нікелем, залізом, кобальтом, молібденом, алюмінієм, оловом, магнієм тощо.

Розгляд літературних джерел щодо впливу того чи іншого фактору на електрохімічні і корозійні властивості гальванічних сплавів показав, що надані в них результати носять суперечливий характер і недостатньо обґрунтовані. Доволі часто в літературних джерелах висновок, що та чи інша характеристика гальванічних покриттів є основоположною у визначенні їх властивостей, робиться лише на підставі того, що корозійно найстійкіше покриття саме цією характеристикою відрізнялось від усіх інших досліджуваних покриттів.

На електрохімічні властивості і корозійну поведінку цинкових покриттів впливають їх структурні характеристики: фазовий склад; розмір зерен; дефектність кристалічної решітки; текстура тощо. Але практично в усіх роботах, у яких зроблено спробу визначити взаємозв'язок між електрохімічними властивостями й структурою гальванічних покриттів, змінюються декілька структурних характеристик. Для сплавів окрім структурних характеристик змінюється ще й хімічний склад. І тому спроба пов'язати більшу корозійну стійкість того чи іншого гальванічного покриття з конкретною характеристикою структури в більшості досліджень не є правомірною. Складність визначення впливу певного структурного фактору на властивості гальванічних покриттів полягає в тому, що досить проблематично електроосадженням одержати покриття із запланованою сукупністю структурних характеристик. Тим більше, що структурні характеристики пов'язані як між собою, так і з хімічним складом гальванічних покриттів.

Одним з основних факторів, від якого залежать корозійні й електрохімічні властивості сплавів є їх фазовий склад. Якщо хімічний склад визначає можливі (прогнозовані) властивості сплавів, то фазовий склад визначає їх фактичні (реальні) властивості. Так, виявлену в літературних джерелах невідповідність між

концентраціями легуючого компонента в сплавах, які виявляють найбільшу корозійну стійкість, можна пояснити саме впливом фазового складу.

Окрім вирішення прямої задачі, пов'язаної з прогнозуванням кінетичних закономірностей анодних процесів на сплавах, знання взаємозв'язку між фазовим складом сплавів і їх електрохімічними властивостями дозволить вирішувати зворотну задачу – визначення фазового складу сплавів на підставі їх анодних поляризаційних характеристик. Це є найбільш актуальним у випадку тонких шарів електролітичних покриттів сплавами або незначної кількості легуючих компонентів у них, коли визначення фазового складу традиційним рентгенофазовим методом ускладнене [140, 141]. Крім того, електролітичні сплави можуть містити складні та наднасичені фази з непевною кристалічною структурою, що додатково ускладнює фазову ідентифікацію рентгенофазовим методом.

Задача визначення взаємозв'язку між електрохімічними й корозійними властивостями електролітичних сплавів і їх фазовим складом ускладнюється тим, що фазовий склад електролітичних сплавів визначається не тільки хімічним вмістом компонентів, а й параметрами гальванічного процесу. Часто спостерігається невідповідність між фазовим складом електролітичних сплавів і діаграмами стану. Так, зокрема, може спостерігатись електроосадження фаз, які відсутні на рівноважних діаграмах стану.

Отже, визначення зв'язку електрохімічних властивостей сплавів з їх фазовим складом є безсумнівно актуальною задачею як з наукового, так і з практичного погляду.

Метою роботи є встановлення взаємозв'язку між кінетикою початкових стадій анодних процесів на електролітичних цинкових сплавах і їх фазовим складом.

Об'єктами дослідження вибрано сплави цинку, компоненти яких згідно з рівноважними діаграмами стану здатні утворювати лише механічні суміші (Zn-Sn [125]), а також сплави, до складу яких входять тверді розчини й інтерметалічні сполуки (Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni [39, 40]).

Дослідження анодного розчинення і пасивації сплавів на основі цинку виконували в розчинах лугу. Вибір пов'язаний з тим, що саме лужні розчини є найзручнішими для фундаментальних досліджень пасивної поведінки металів і сплавів [142]. Виявлені закономірності початкових стадій анодних процесів на цинку і його сплавах у лужних розчинах є значущими для розуміння механізмів їх корозії в атмосферних умовах, сольових розчинах тощо, оскільки початкові стадії корозійного руйнування цинку і сплавів на його основі в нейтральних корозійних середовищах супроводжуються утворенням гідроксидних сполук.

Для реалізації мети роботи необхідно вирішити такі задачі:

- сформулювати загальну модель кінетики початкових стадій анодних процесів на окремих складових цинкових сплавів (Zn, Sn, Ni), яка б враховувала можливі стадії хімічних і електрохімічних перетворень і формування нових фаз;
- виявити вплив сплавоутворення на кінетику і механізм початкових стадій анодного розчинення індивідуальних компонентів сплавів;
- виявити вплив структурних характеристик електролітичних цинкових сплавів на анодні процеси за їх участю.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Матеріали і реактиви

Покриття з цинку і зі сплавів Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni осаджували з цинкатних електролітів з блискоутворювальною добавкою ЛВ-4584, яка становить собою 20% водний розчин політетраалкіламонівої солі [143]. Для приготування електролітів необхідні кількості ZnO і NaOH змішували й отриману суміш розчиняли в дистильованій воді (розчин 1). Окремо готували розчин відповідної солі легуючого компонента, в який додавали речовини необхідні для утворення комплексних сполук металів підгрупи Феруму (розчин 2). Розчини 1 і 2 змішували й доводили об'єм отриманого розчину до необхідного значення. Для електроосадження сплавів використовували електроліти, склади яких запропоновано в [144] і розроблено в ході виконання дисертаційної роботи. Покриття Sn електроосаджували з кислого сульфатного електроліту [145], а Zn-Sn – з цитратного і цитратно-амінооцтового електролітів [128, 146]. Для виготовлення електролітів використовували відповідні реактиви марок «х.ч.», «ч.д.а.» і «ч.» і дистильовану воду.

Склади електролітів і густини струмів електроосадження (i_k) наведено нижче:

Zn: ZnO – 10–20 г/л; NaOH – 100–200 г/л; ЛВ-4584 – 2–4 мл/л. $i_k = 5$ А/дм².

Zn-Fe: ZnO – 20–30 г/л; NaOH – 100–200 г/л; Fe₂(SO₄)₃·9H₂O – 0,8–30 г/л; триетаноламін (ТЕА) – 30 мл/л; ЛВ 4584 – 2–2,5 мл/л. $i_k = 4$ А/дм².

Zn-Co: ZnO – 10 г/л; NaOH – 100 г/л; CoCl₂·6H₂O – 8 г/л; ТЕА – 10 мл/л; амінооцтова кислота (АОК) – 0–10 г/л; ЛВ 4584 – 2 мл/л. $i_k = 5$ А/дм².

Zn-Ni: ZnO – 5 г/л; NaOH – 50 г/л; NiCl₂·6H₂O – 5–50 г/л; поліетиленполіамін (ПЕПА) – 0–10 мл/л; трилон Б – 10–70 г/л; ЛВ 4584 – 2 мл/л. $i_k = 4$ та 5 А/дм².

Sn: SnSO₄ – 25–30 г/л; H₂SO₄ – 50–100 мл/л; ОС-20 – 2–5 г/л. $i_k = 1$ А/дм².

Zn-Sn: SnSO₄ – 0,2–40 г/л; ZnSO₄·7H₂O – 10–30 г/л; цитратна кислота – 100 г/л; (NH₄)₂SO₄ – 0–50 г/л; АОК – 0–40 г/л; желатин – 1–6 г/л. $i_k = 0,5–5$ А/дм².

Склад розчинів для осадження Zn-1,1% Ni сплавів, які використовувались для дослідження впливу структурних і субструктурних характеристик гальванічних покриттів на їх анодну поведінку, для зручності сприйняття інформації, надано в розд. 4.2. Ці сплави електроосаджували за $i_k = 4 \text{ А/дм}^2$.

Для анодних вольтамперних досліджень використовували покриття з цинку, олова і зі сплавів товщиною не менше 10 мкм, електроосаджених на торець мідного стрижня, запресованого в тефлон. Робоча поверхня становила $0,28 \text{ см}^2$. Анодну поведінку нікелю досліджували на торцевому нікелевому електроді 99,99% чистоти, запресованого в тефлон. Робоча поверхня – $0,5 \text{ см}^2$. Поверхню металів і сплавів перед вольтамперними дослідженнями зачищали дрібним наждаковим папером, полірували на фетрі, знежирювали віденським вапном і ретельно промивали дистильованою водою.

Поляризаційні виміри виконували в розчинах натрій гідроксиду або сульфатної кислоти. Розчини готували з відповідних реактивів кваліфікації «ос.ч.». Для визначення струмів корозії використовували 3% розчин NaCl, який готували з реактиву кваліфікації «ч.д.а.». Під час виготовлення розчинів використовували бідистильовану воду.

Концентрація розчинів сульфатної кислоти дорівнювала $0,1\text{--}1,0$ моль-екв/л; розчинів натрій гідроксиду – $0,3\text{--}2,0$ моль/л. Концентрацію приготовлених розчинів H_2SO_4 і NaOH перевіряли кислотно-основним титруванням.

Покриття для рентгенофазового аналізу електроосаджували товщиною не менше 10 мкм на мідні пластинки $1,5 \times 1,5$ см. Також, для виключення впливу металу підкладки, покриття з цинку і зі сплавів на його основі осаджували або на фольгу з нержавіючої сталі, або на поверхню попередньо пасивованих латунних пластинок. Підкладки з нержавіючої сталі використовували для тих сплавів, для яких виявлено незалежність їх хімічного і фазового складу від матеріалу підкладки. Склад розчину для пасивування латуні наведений у [145].

Для електронно-мікроскопічних досліджень використовувались покриття товщиною не менше 10 мкм, які електроосаджували на мідні пластинки $1,5 \times 1,5$ см. Мідні пластинки попередньо електрополірували. Склад розчину для електрополірування і режим обробки [147]:

H_3PO_4 1,62 г/см³; CrO_3 60 г/л;
40–50 А/дм²; 30–40 °С; 0,5–2 хв.

Перед першим використанням через розчин пропускали постійний струм з катодною густиною 0,5–1 А/дм² (кількість електрики становила 10 А-год/л). Анодом слугувала мідна пластина, температура розчину дорівнювала 30 °С.

Кислотність розчинів визначали за допомогою рН-метра-мілівольметра рН-673М (точність вимірювань $\pm 0,02$ одиниць рН).

Більшість експериментів здійснювали за температури 293 ± 1 К. Під час виконання поляризаційних досліджень на нікелевому електроді робоча комірка була термостатована за температури $295 \pm 0,1$ К.

2.2 Електрохімічні методи досліджень

Кінетику електродних процесів вивчали з використанням методів лінійної і циклічної вольтамперометрії. Дослідження виконували в стандартній триелектродній електрохімічній комірці. Як джерело поляризації використовували імпульсний потенціостат ПИ-50-1; режим розгортки задавався програматором ПР-8. Поляризаційні криві реєстрували за допомогою потенціометра Н 307/1. Швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ/с.

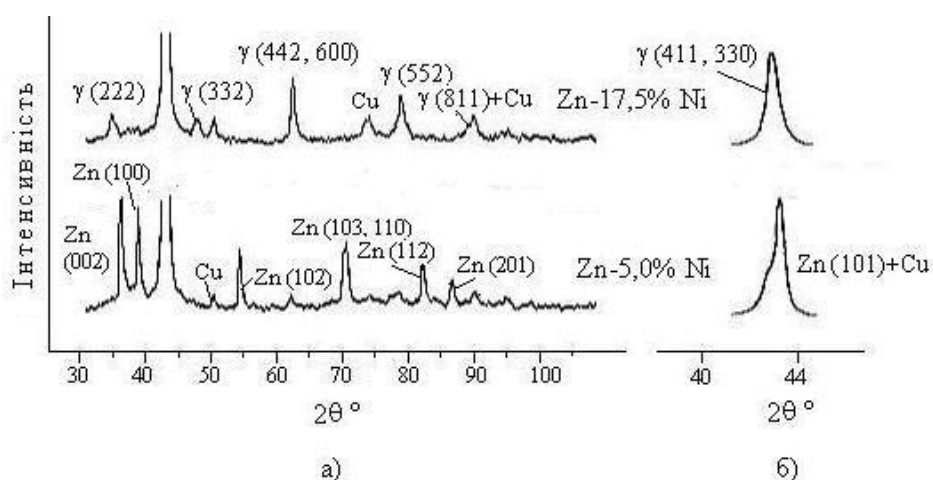
Як електрод порівняння використовували насичений хлорид-срібний електрод з капіляром Луггіна. Значення електродних потенціалів наведені відносно стандартного водневого електрода.

Потенціал робочого електрода вимірювали відносно електрода порівняння за допомогою вбудованого катодного вольтметра потенціостата ПИ-50-1. Силу струму визначали комбінованим цифровим приладом Щ 4300.

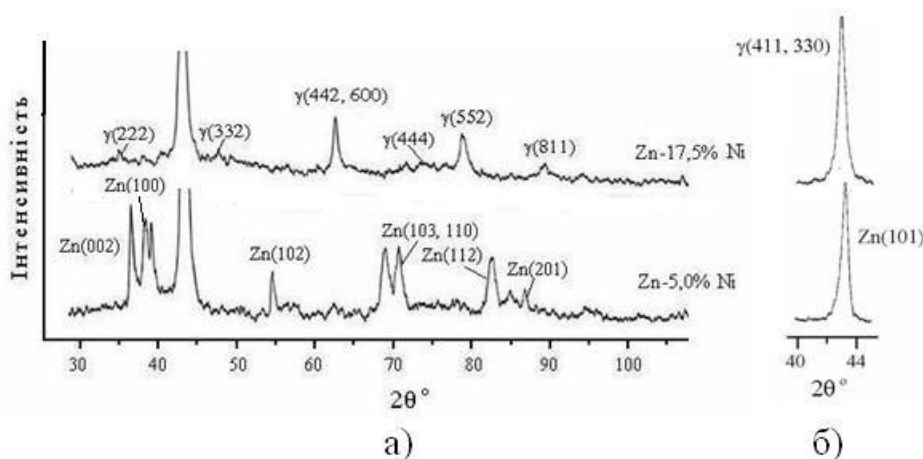
Для визначення струмів корозії гальванічних Zn і Zn-Ni покриттів використовували метод екстраполяції тафелевських ділянок залежностей $E-\log(i)$ до потенціалу корозії. Криві реєстрували в 3% розчині NaCl зі швидкістю розгортки електродного потенціалу 2 мВ/с. Покриття електроосаджували на сталеві (ст.3) електроди площею 2 см². Поляризаційні залежності реєстрували від

значення потенціалу, яке приблизно на 100 мВ електровід'ємніше за значення стаціонарного потенціалу досліджуваного покриття. Розгортку потенціалу здійснювали в анодному напрямі.

Для перевірки впливу матеріалу підкладки на хімічний і фазовий склад гальванічних Zn-Ni сплавів були виконані відповідні експерименти. Виявлено, що матеріал підкладки (мідь чи сталь) не впливає ні на вміст нікелю в Zn-Ni покриттях, ні на їх фазовий склад. Як приклад, на рис. 2.1 наведені дифрактограми Zn-5,0% Ni і Zn-17,5% Ni сплавів.



I



II

Рис. 2.1. Дифрактограми Zn-Ni сплавів, електроосаджених на мідну підкладку (I) і на сталеву підкладку (II). Умови реєстрації дифрактограм: а) шкала – 100 імп/сек., постійна часу – 5 сек.; б) шкала – 1000 імп/сек., постійна часу – 2 сек.

2.3 Методики визначення вмісту металів у сплавах

Від складу електролітів і густини струму електроосадження i_k залежить вміст металів у сплавах. Кількість металів визначали за допомогою титриметричного, фотоелектроколориметричного й рентгено-флуоресцентного методів. Сплави, призначені для кількісного аналізу, електроосаджували на мідні пластинки. Оптичну густину розчинів вимірювали на фотоелектроколориметрі КФК-2М.

2.3.1 Аналіз нікелю в гальванічних сплавах Zn-Ni

Кількісний вміст нікелю в сплавах Zn-Ni визначали фотометричним методом [148, 149]. Осад сплаву розчиняли в 1 моль/л розчині хлоридної кислоти. До аліквоти одержаного розчину додавали 10% розчин амоній персульфату, лужний розчин диметилгліоксиму (1% розчин реагенту в 5% розчині КОН) і 17,5% розчин КОН. Оптичну густину розчинів вимірювали за $\lambda = 540$ нм відносно холостого розчину, який містив усі реагенти крім нікелю.

Вміст нікелю ($C_{Ni^{2+}}$, мкг/мл) знаходили за допомогою калібрувального графіку (рис. 2.2) та перераховували на відсоткову атомну концентрацію нікелю в сплаві.

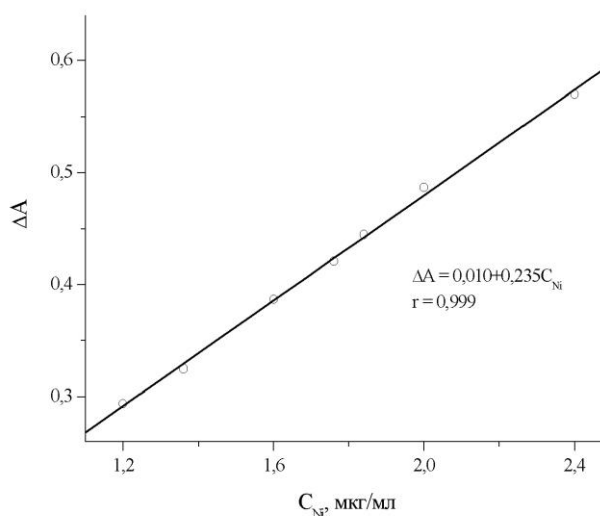


Рис. 2.2. Залежність оптичної густини від вмісту нікелю в розчині

Стандартний розчин Ni^{2+} (1 мг/мл) готували розчиненням металевого нікелю в концентрованій нітратній кислоті.

2.3.2 Аналіз заліза в гальванічних сплавах Zn-Fe

Кількісний вміст заліза в сплавах Zn-Fe визначали фотометричним методом [148]. Осад сплаву розчиняли в 1 моль/л розчину хлоридної кислоти, додавали 35% розчин гідроген пероксиду і кип'ятили. До аліквоти одержаного розчину добавляли розчин HCl (0,4 моль/л) і розчин KCNS (2 моль/л). Оптичну густину розчинів вимірювали за $\lambda=490$ нм відносно холостого розчину, який містив усі реагенти крім заліза.

Вміст заліза ($C_{\text{Fe}^{3+}}$, мкг/мл) знаходили за допомогою калібрувального графіку (рис. 2.3) та перераховували на відсоткову атомну концентрацію заліза в сплаві.

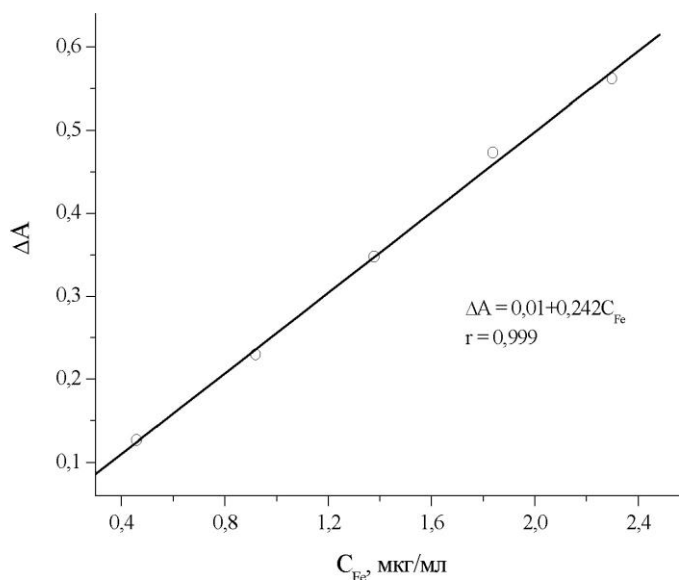


Рис. 2.3. Залежність оптичної густини від вмісту заліза в розчині

Стандартний розчин Fe^{3+} готували із залізоамонієвих галунів або використовували державний стандартний зразок складу водного розчину Fe^{3+} ГСО 6068-92 1,00 мг/мл.

2.3.3 Визначення вмісту цинку в сплавах

Вміст цинку в електролітичних сплавах визначали зворотнім титруванням розчином $ZnSO_4$ з індикатором еріохром чорний Т [150]. Осад сплаву розчиняли в 1 моль/л розчині хлоридної кислоти, додавали 35% розчину гідроген пероксиду і кип'ятили. До аліквоти розчину додавали 2 моль/л розчин ТЕА для маскування Sn(IV) або Fe(III), кілька крапель метилоранжу та нейтралізували, в разі необхідності, розчином NH_4OH (1:1) до появи жовтого забарвлення, додавали буферну суміш (70 г амоній хлорид змішували з 570 мл розчину аміаку ($0,90 \text{ г/см}^3$) та розводили до 1 л). Додавали 0,01 моль-екв/л розчин трилону Б в кількості, необхідній для зв'язування всього цинку, з надлишком у 3–5 мл, добавляли еріохром Т і титрували 0,01 моль-екв/л розчином $ZnSO_4$ поки синє забарвлення розчину не зміниться на фіолетове.

2.3.4 Рентгено-флуоресцентний аналіз вмісту кобальту в сплавах

Рентгено-флуоресцентний аналіз виконано на рентгенівському спектрометрі «Спектроскан МАКС-GV» у ВАТ «ДніпроАзот» (м. Дніпродзержинськ Дніпропетровської області).

2.4 Рентгеноструктурний аналіз

Рентгенодифракційні дослідження здійснювали на дифрактометрі ДРОН-2.0 у монохроматизованому мідному випромінюванні ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) з графітовим монохроматором. Напруга анода: 30 або 35 кВ, струм трубки: 10 або 20 мкА. Ідентифікацію фазового складу покриттів виконано згідно з даними бази Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS).

2.5 Електронно-мікроскопічні дослідження

Дослідження морфології поверхні і фазового складу Zn-1,1% Ni сплавів виконано на растровому електронному мікроскопі (РЕМ) РЭММА 102-02. Зображення були одержані у високому вакуумі за прискорювальної напруги 20 кВ. Під час одержання зображень у вторинних електронах роздільна здатність дорівнювала 5 нм, а у відбитих електронах – 6 або 7 нм.

2.6 Математична обробка експериментальних даних

Моделювання анодних процесів на металах і сплавах і розрахунки параметрів їх поляризаційних залежностей здійснювали засобами системи комп'ютерної математики Mathcad [151]. Приклад документу-програми в середовищі Mathcad надано в додатку Б.

Дані для лінеаризованих і калібрувальних графіків обробляли методом найменших квадратів [152]. Коефіцієнт кореляції калібрувальних графіків перевищував 0,99, що свідчить про достовірність визначення вмісту легуючих домішок у сплавах. Під час статистичної обробки експериментальних даних визначали довірчу ймовірність (достовірність) вимірювань; стандартне відхилення (відтворюваність методу); стандартну помилку [152].

2.7 Квантово-хімічні розрахунки

Для квантово-хімічних розрахунків використовувався гібридний ВЗLYP метод теорії функціоналу густини [153, 154], що включає п'ять функціоналів: обмінні функціонали Becke, Slater і Хартрі-Фока, а також LYP + VWN5 кореляційні функціонали. Для внутрішніх (остових) оболонок атомів Zn використано ефективний потенціал LANL2, для валентних орбіталей – розширений double- ξ базис DZ. Такий варіант розрахунків позначається

абревіатурою B3LYP/LANL2DZ і він добре відтворює електронні терми іона перехідного металу [155].

Поверхня цинкового електрода моделювалась кластером Zn_7 з параметрами, що відповідають базисній грані гексагональної кристалічної решітки цинку. Гідроксидна група розглядалась як гідрат складу $(OH^-)(H_2O)_4$, розміщений у діелектричному континуумі з $\epsilon = 80$ (водний розчин) [156]. Симетрія цього гідрату була обрана такою, щоб виключити можливість утворення водневих зв'язків між молекулами води першої гідратної оболонки, в припущенні, що в реальній ситуації (в об'ємі розчину) ці молекули утворюють водневі зв'язки з молекулами другої гідратної сфери.

РОЗДІЛ 3

КІНЕТИЧНІ МОДЕЛІ АНОДНИХ ПРОЦЕСІВ НА ОКРЕМИХ КОМПОНЕНТАХ ЦИНКОВИХ СПЛАВІВ

Властивості сплавів визначаються хімічною природою компонентів, їх концентрацією і фазовим складом. Фазовий склад електролітичних сплавів різноманітний – від гомогенних твердих розчинів або інтерметалічних сполук до гетерогенних з різною сукупністю компонентів: металів; металу і твердого розчину або (і) інтерметалідів; твердого розчину й інтерметалідів; інтерметалідів. До того ж фазовий склад електролітичних покриттів може відрізнятися від фазового складу металургійних сплавів, що пов'язано з формуванням метастабільних або нерівноважних фаз під час електроосадження. Відмінність полягає не лише в розбіжностях між діапазонами існування тієї чи іншої фази, а й в утворенні під час електроосадження фаз, які не можна одержати литтям.

Сплави, навіть гомогенні, під час взаємодії з розчинами електролітів поведуть себе не як індивідуальна фаза, а як сукупність атомів різної природи, тому в роботі були розглянуті кінетичні закономірності анодного розчинення і пасивації металів, які входять до складу досліджуваних сплавів: цинку, олова і нікелю, як представника металів родини Феруму.

Для кінетичного опису анодних процесів на металах і сплавах виходили з того, що анодне розчинення є багатостадійним процесом з послідовним перенесенням електронів. Проміжні оксигеновмісні сполуки ($\text{Me}(\text{OH})_x$, MeO_y) адсорбуються на поверхні електрода зі ступенем адсорбції θ_j , і, з одного боку, блокують анодне розчинення металу, а, з іншого, – беруть участь у подальших процесах, що приводять або до розчинення металу, або до утворення оксигеновмісних сполук з більшим ступенем окиснення. Постулюється, що адсорбція підпорядковується ізотермі Ленгмюра. Математичне моделювання здійснювали в квазірівноважному наближенні.

3.1 Кінетична модель анодного розчинення нікелю в сульфатно кислих розчинах

Для перевірки адекватності вибраного підходу до кінетичного опису анодного розчинення і пасивації металів було вибрано анодну поведінку нікелю в розчинах сульфатної кислоти. Цей вибір пояснюється тим, що на анодних вольтамперних кривих нікелевого електрода в кислих розчинах спостерігаються два чітко виражених, достатньо розділених між собою, максимуми струму (рис. 3.1а). Величини максимумів анодних струмів, потенціали корозії, пасивації і повної пасивації залежать від рН розчинів. Діапазон потенціалів анодної i, E -кривої металу родини Феруму, зазвичай, поділяють на чотири ділянки (рис. 3.1б): AR – ділянка активного розчинення; TR – перехідна ділянка; PPR – передпасивна ділянка; PLFR – ділянка формування пасивуючого шару.

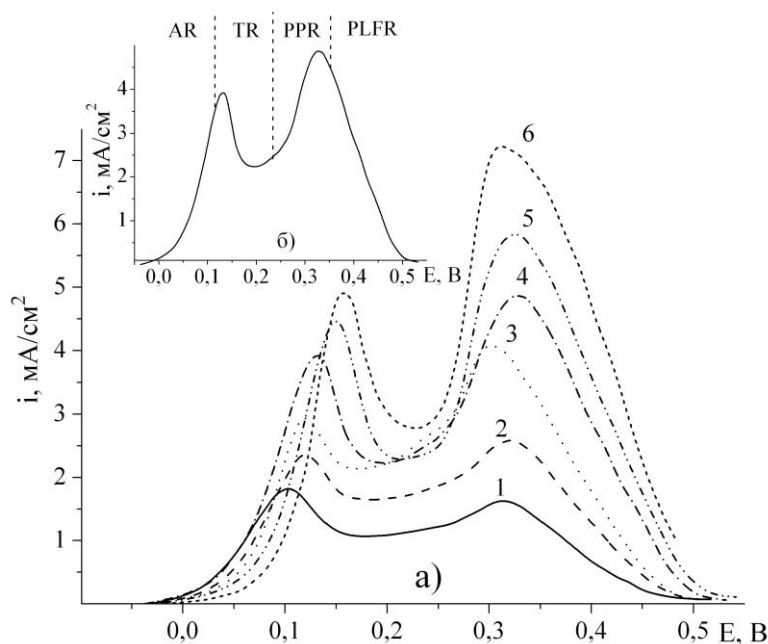


Рис. 3.1. Вольтамперні залежності нікелевого електрода в розчинах H₂SO₄.
а) рН розчинів: 1,37 (1); 1,24 (2); 1,16 (3); 0,86 (4); 0,75 (5); 0,52 (6)

На відміну від кислих розчинів, у лужних розчинах, згідно з попередніми дослідженнями й літературними даними [157, 158], максимуми на анодних поляризаційних кривих, зареєстрованих на нікелевому електроді за швидкості

розгортки до 5 мВ/с виражені нечітко (їх величини не перевищують 0,3 мА/см²). На анодних поляризаційних кривих цинкового електрода в лужних розчинах максимуми струмів недостатньо розділені між собою, що пояснюється, як буде показано нижче, значним вкладом у загальний анодний струм струму, обумовленого стадією хімічного розчинення цинк гідроксиду. На вольтамперограмах олова в лужних розчинах, як і для нікелю в розчинах сульфатної кислоти, спостерігаються два максимуми анодних струмів, але за потенціалів ділянки TR спостерігаються осциляції струму [159]. Зазначені факти ускладнюють формулювання кінетичних моделей анодного розчинення і пасивації нікелю, цинку й олова на підставі аналізу їх вольтамперних залежностей у розчинах лугу.

Розгляду механізмів анодного розчинення і пасивації нікелю в розчинах сульфатної кислоти присвячено значну кількість робіт [160, 161]. Між іншим зазначається, що розчини сульфатної кислоти є сприятливим середовищем для вивчення анодної поведінки нікелю через слабку адсорбцію їх аніонів [158]. Усе це робить систему Ni/H₂SO₄ зручним об'єктом для вивчення кінетики анодного розчинення і пасивації металів.

Наявні в літературі механізми анодного розчинення і пасивації нікелю не є цілком збіжними й остаточно доведеними. Природу двох максимумів на анодних вольтамперних залежностях нікелевого електрода в розчинах H₂SO₄ пов'язують з утворенням у процесі анодної поляризації щонайменше двох оксигеновмісних фазових або адсорбованих сполук нікелю [163] або з перебігом процесів розчинення Ni (1-й пік) і Ni(OH)₂ (2-й пік) [161]. Утворення поверхневих сполук з різним вмістом гідроксидних груп у деяких роботах [160, 164] пояснюють енергетичною неоднорідністю поверхні полікристалічного нікелю. Зокрема, Маршаков І. К. зі співавторами [160] вирізняють на поверхні нікелю два типи активних центрів: більш активні центри I роду й менш активні – II роду. Активні центри I роду виявляють себе за більш електровід'ємних значеннях електродних потенціалів, ніж центри II роду. На активних центрах I роду адсорбується менша кількість гідроксидних груп.

Відповідно до [165], наявність двох максимумів струму на анодній кривій нікелю пояснюється виходячи з субоксидної теорії окиснення Корнілова [166], згідно з якою під час анодної поляризації на ділянці активного розчинення поряд з розчиненням відбуваються складні багатоступінчасті процеси формування субоксидів. У разі нікелевого електрода [165] перший перегин на $\lg i$, E -кривій пов'язаний з утворенням сполук Ni_9O-Ni_3O і невеликої кількості NiO . З подальшим підвищенням потенціалу відбувається збільшення кількості NiO і утворення субоксидів з високим вмістом Оксигену, внаслідок чого утворюються плівка, яка має пасивуючі властивості й з її формуванням пов'язаний другий перегин на поляризаційній кривій нікелю.

Наявні механізми анодної поведінки нікелю в кислих розчинах наведено в узагальнюючій схемі (рис. 3.2). Згідно з цими механізмами, початковою стадією

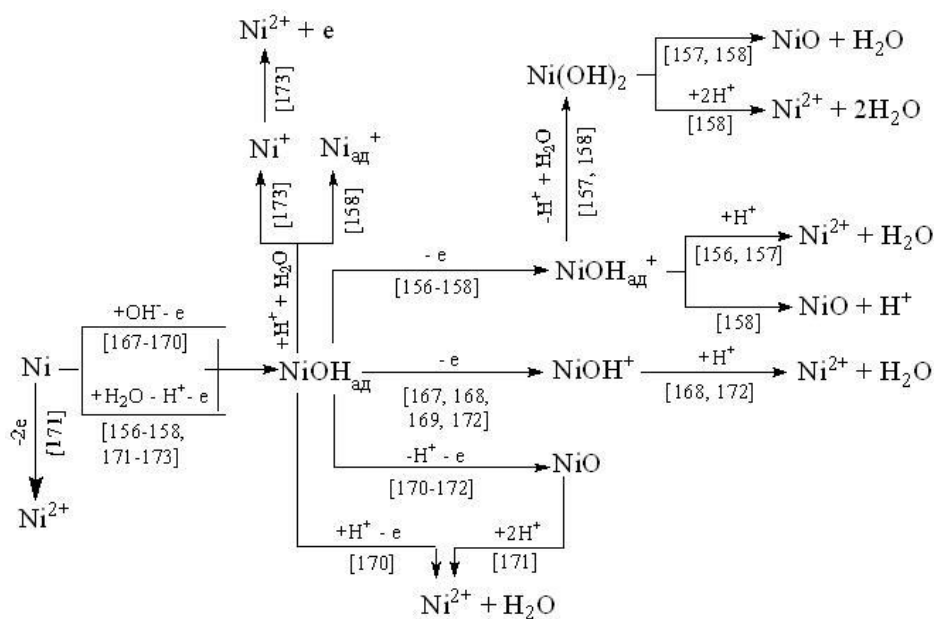


Рис. 3.2. Узагальнююча схема анодної поведінки нікелю в кислих середовищах анодного розчинення нікелю є утворення адсорбованого $NiOH$. У ході подальшої анодної поляризації $NiOH$ переходить у $Ni(OH)_2$ або NiO . Також відбувається розчинення $NiOH$, $Ni(OH)_2$ і NiO з утворенням Ni^{2+} . Більшість авторів вважають, що розчинення $NiOH$ з переходом Ni^{2+} у розчин відбувається через проміжну сполуку $NiOH^+$. Паралельно з утворенням $NiOH$ може відбуватися безпосереднє

окиснення нікелю до Ni^{2+} . Про одноступінчасту стадію утворення Ni^{2+} свідчать також і дані роботи [174].

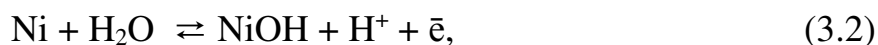
Треба зазначити, що склад плівок, сформованих на поверхні нікелю на пасивній ділянці, практично не залежить від кислотності розчинів [175, 176]. Так, пасивуючі плівки, сформовані на нікелі в кислих і нейтральних розчинах, одношарові й складаються: з NiO [175, 176]; з частково зневодненого $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [175]; з суміші NiO й $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [175]; з гідратованого нестехіометричного нікель(II) оксиду $\text{NiO}_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [175]; з оксиду нестехіометричного складу, який містить як Ni^{2+} , так і Ni^{3+} , з умовною формулою $[(\text{NiO})_y(\text{Ni}_2\text{O}_3)_z]$ [177]. У лужних середовищах на нікелі формуються: $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [158, 175, 178]; NiO [158, 175, 177, 179]. Пасивуючі плівки можуть бути двошаровими [162, 175, 176] з внутрішнім шаром з NiO , незалежно від середовища; й зі зовнішнім: з Ni_3O_4 [175] чи з $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [176, 180] у кислих і нейтральних розчинах і з $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [175, 176] у лужних розчинах.

Окремого обговорення потребують шляхи формування нікель гідроксидів. У лужних середовищах, як і в кислих, анодне розчинення і пасивація нікелю йде через утворення адсорбованого NiOH [181, 182]. Зазвичай, в лужних середовищах стадії утворення нікель гідроксидів записують за участю гідроксид-іонів. У кислих середовищах розглядаються два шляхи утворення адсорбованих частинок NiOH (див. рис. 3.2):

1) за безпосередньою участю іонів OH^-



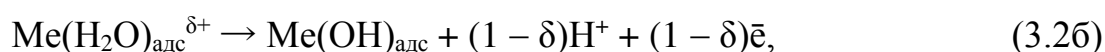
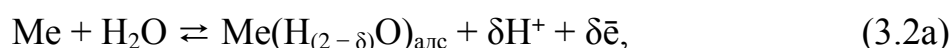
2) за участю молекул води



Запис стадій утворення $\text{Me}(\text{OH})_x$ рівняннями за участю молекул води пов'язаний зі сумнівами щодо безпосередньої участі іонів OH^- через їх незначну активність у кислих розчинах. У зв'язку з чим висловлено припущення, що

поверхнева концентрація іонів OH^- може бути значно вища за об'ємну за рахунок так званої дисоціативної адсорбції молекул води [179].

Згідно з сучасними уявленнями [184], розчинення металів родини Феруму відбувається через утворення так званих поверхневих комплексів з перенесенням заряду (ПКПЗ), в яких електрони адсорбованих молекул води частково усупільнені з електронним газом металу. Якщо реакція (3.2) перебігає стадійно з утворенням ПКПЗ, у ролі інтермедіатів, то її можна подати схемою:



де $\text{Me}(\text{H}_{(2-\delta)}\text{O})_{\text{адс}}$ – частково депротонувана адсорбована молекула води.

Зазначимо, що участь ПКПЗ в анодних процесах металів носить гіпотетичний характер. Якщо наявність ПКПЗ на поверхні металу визначене методом спектроскопії електровідбиття, то їх участь у процесах розчинення металів експериментально не доведена. Так, у роботі [184] для визначення стадійності процесу (3.2) використано дані досліджень з швидким оновленням поверхні металу під розчином. Вважається, що виконання умов $-1 < n_{\text{H}^+} < 0$ і $0,059 < b_a < 0,118$ (n_{H^+} – порядок реакції за іонами гідроксонію; b_a – коефіцієнт рівняння Тафеля) є доказом стадійності рівняння (3.2), отже, і участі ПКПЗ в анодному розчиненні металів. Для нікелевого електрода в сульфатних розчинах одержано значення $b_a = 0,065$ В і $n_{\text{H}^+} = -0,82$, що за думкою авторів [184] є підтвердженням безпосередньої участі ПКПЗ в розчиненні нікелю. Це також може слугувати доказом того, що утворення NiOH відбувається за участю молекул води. Але виконання умов $0,059 < b_a < 0,118$; $-1 < n_{\text{H}^+} < 0$ є ознакою стадійного перебігу анодного розчинення металу, а не доказом того, що саме стадія (3.2) перебігає стадійно.

Форма запису стадій утворення оксигеновмісних сполук металів (з використанням OH^- чи H_2O), в разі оборотності цих стадій, не впливає на кінетичне рівняння процесу. У разі використання для кінетичного опису анодного розчинення і пасивації металів застосованого в роботі підходу від форми запису стадій утворення оксигеновмісних сполук залежать лише значення констант рівноваги цих стадій. Вони пов'язані між собою через іонний добуток води.

На нашу думку, формування адсорбованих оксигеновмісних сполук як в кислих, так і в лужних розчинах відбувається за одним і тим самим механізмом: чи за участю іонів OH^- , чи за участю ПКПЗ. За виконаними в роботі експериментами і зі застосуванням використаного підходу до моделювання анодних процесів на металах і сплавах неможливо визначити: OH^- чи H_2O беруть участь у процесах формування оксигеновмісних сполук металів.

3.1.1 Вплив аніонів сульфатної кислоти на анодні поляризаційні характеристики нікелю

Щодо впливу аніонів сульфатної кислоти на анодне розчинення і пасивацію нікелю також немає єдиної думки. Так, автори робіт [163, 185] на підставі того, що на анодних поляризаційних кривих нікелевого електрода в розчинах сульфатної кислоти спостерігаються два максимуми анодного струму, на відміну від розчинів перхлоратної кислоти, де спостерігали лише один максимум, роблять висновок про активуючу дію іонів SO_4^{2-} . На їх думку аніони сульфатної кислоти за потенціалів другого максимуму адсорбуються на поверхні електрода, витісняють кисень, чим порушують пасивний шар, який був сформований за потенціалів першого максимуму.

Згідно з іншими дослідженнями [170, 172], у розчинах HClO_4 на анодних поляризаційних залежностях нікелевого електрода спостерігаються два максимуми струму, як і в розчинах H_2SO_4 . Суттєво не відрізняються одна від одної і поляризаційні залежності, одержані в розчинах сульфатної і

ортофосфатної кислот [164, 182] з однаковим значенням рН, хоча за своєю активуючою дією сульфат- і фосфат-аніони не є рівноцінними.

Висновки щодо участі аніонів сульфатної кислоти в процесах анодного розчинення і пасивації нікелю та інших металів підгрупи Феруму зроблені й у роботах [160, 187]. Підставою для цього були залежності величин анодних струмів від вмісту аніонів сульфатної кислоти в розчинах. Наприклад, авторами роботи [160] виявлено, що збільшення концентрації SO_4^{2-} приводить до зниження величини струму першого максимуму й до збільшення другого максимуму на i, E -залежностях нікелевого електрода. На підставі цього стверджується, що сульфат-іони адсорбуються на так званих активних центрах I роду, які виявляють себе за потенціалів першого максимуму та гальмують розчинення нікелю. За потенціалів другого максимуму поверхневі комплекси з сульфат-іонами стають розчинними, що і призводить до збільшення анодних струмів.

Нарешті, за результатами низки робіт, аніони сульфатної кислоти практично не впливають на анодне розчинення нікелю як у кислих [161, 162], так і в лужних [182] розчинах.

Зазначимо, що навіть у роботах, у яких вважається, що аніони сульфатної кислоти впливають на анодну поведінку нікелю, до кінетичних схем їх не включають. Так, у роботі [160] сульфат-іони не входять до кінетичного рівняння під тим приводом, що їх концентрація не впливає ні на положення ділянки активного розчинення нікелю, ні на величину потенціалу першого максимуму на анодних i, E -кривих. На незалежність величин потенціалів максимумів від концентрації сульфат-іонів зазначається також у [188].

Для перевірки впливу аніонів сульфатної кислоти на анодні поляризаційні характеристики нікелевого електрода були виконані дослідження в сульфатнокислих розчинах із вмістом SO_4^{2-} від 0,2 до 1,2 моль-екв/л. Значення рН усіх розчинів дорівнювало 1,0. Для приготування розчинів використовували H_2SO_4 «ос.ч.», NaOH «ос.ч.» і бідистильовану воду.

Вплив концентрації аніонів сульфатної кислоти на хід вольтамперних залежностей нікелю в сульфатнокислих розчинах показаний на рис. 3.3.

Підвищення вмісту іонів SO_4^{2-} у розчинах викликає дуже незначне, практично однакове зниження як першого, так і другого максимумів струму (рис. 3.3а). Величини потенціалів першого максимуму не змінюються, а значення потенціалів другого максимуму дещо зсуваються в бік додатних значень (рис. 3.3б).

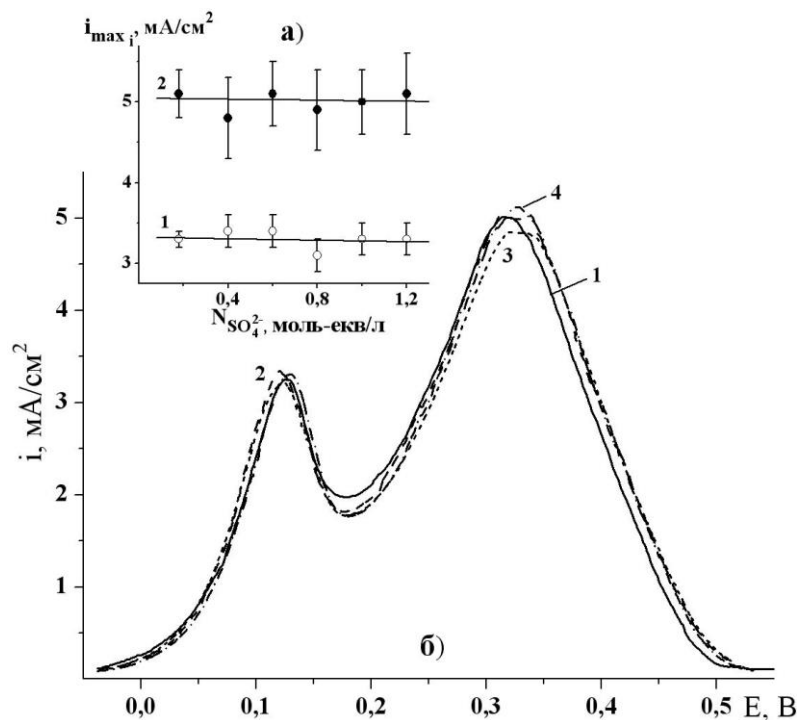


Рис. 3.3. Вплив концентрації SO_4^{2-} -іонів на поляризаційні характеристики нікелевого електрода в сульфатнокислих розчинах. рН 1,0. а) залежності першого (1) і другого (2) максимумів струму від концентрації SO_4^{2-} ; б) вольтамперні залежності в розчинах з вмістом SO_4^{2-} , моль-екв/л: 0,2 (1); 0,6 (2); 1,0 (3); 1,2 (4)

Зазначимо, що з одержаних експериментальних даних неможливо зробити однозначний висновок про те, що саме іони SO_4^{2-} впливають на анодну поведінку нікелевого електрода. У ході зміни концентрації іонів SO_4^{2-} у розчинах сульфатної кислоти з постійним рН змінюються й інші характеристики розчинів, наприклад, концентрація іонів лужного металу й іонна сила розчину. Тобто зміни параметрів вольтамперних кривих можуть бути пов'язані також і з впливом іонів лужних металів. Так, неоднаковий вплив катіонів Na^+ і K^+ на анодні процеси на

нікелі в лужних розчинах виявлено в роботі [189]. Цей вплив пояснено включенням катіонів Na^+ або K^+ до складу пасивної плівки в ролі протиіонів.

Таким чином, встановлено, що хід анодних поляризаційних залежностей нікелевого електрода практично не залежить від концентрації SO_4^{2-} у сульфатнокислих розчинах. У подальшому для вивчення анодної поведінки нікелю використовували чисті розчини сульфатної кислоти й у кінетичних схемах анодних процесів на нікелі сульфат-аніони не враховували.

3.1.2 Моделювання анодних процесів на нікелі в діапазоні електродних потенціалів ділянок активного розчинення, перехідній і передпасивній

Для формулювання кінетичної моделі анодного розчинення й пасивації нікелю виходили з того, що на його поверхні послідовно утворюються адсорбовані частинки NiOH і $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Перехід нікелю в розчин відбувається внаслідок розчинення NiOH і $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Також імовірно безпосереднє розчинення металевого нікелю. Тобто можливі реакції:



На стадіях (3.4) і (3.6) швидко встановлюється рівновага, яка не порушується під час перебігу всіх інших стадій. Ці стадії характеризуються відповідними константами рівноваги K_i :

$$K_i = \frac{\bar{k}_i}{k_i}, \quad (3.9)$$

де \bar{k}_i та k_i – константи швидкості прямого і зворотного процесів i -ї стадії.

Стадії (3.3), (3.5) і (3.7) є швидкістьвизначальними. Оскільки стадії (3.3), (3.5), (3.7) є паралельними, сумарна швидкість анодного процесу (v) дорівнює

$$v = v_{3.3} + v_{3.5} + v_{3.7}. \quad (3.10)$$

Загальний струм, що тече через електрод, буде дорівнювати

$$i = 2i_{3.3} + 2i_{3.5} + 3i_{3.7}, \quad (3.11)$$

якщо стадія (3.7) є електрохімічною. Або

$$i = 2i_{3.3} + 2i_{3.5} + 3Fv_{3.7}, \quad (3.12)$$

якщо стадія (3.7) є хімічною.

Подальший математичний аналіз будемо вести на підставі кінетичного принципу квазірівноваги. Для цього необхідно ввести параметр θ_j . Так, нехай θ_1 і θ_2 – ступені заповнення поверхні частинками NiOH і Ni(OH)_2 , відповідно. Тоді незайнятій оксигеновмісними сполуками нікелевій поверхні відповідає $(1 - \theta_1 - \theta_2)$. Для стадій (3.4) і (3.6) запишемо умови рівноваги, використовуючи відповідні рівняння теорії сповільненого розряду.

Для стадії (3.4)

$$\bar{k}_{3.4}(1-\theta_1-\theta_2) \cdot \exp\left(\frac{\beta_{3.4}FE}{RT}\right) = \bar{k}_{3.4}\theta_1 a_{H^+} \exp\left[-\frac{(1-\beta_{3.4})FE}{RT}\right] \quad (3.13)$$

або

$$\theta_1 = \frac{K_{3.4}(1-\theta_1-\theta_2) \cdot \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}{a_{H^+}}. \quad (3.14)$$

Аналогічно для стадії (3.6)

$$\bar{k}_{3.6}\theta_1 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{3.6}FE}{RT}\right) = \bar{k}_{3.6}\theta_2 a_{H^+} \exp\left[-\frac{(1-\beta_{3.6})FE}{RT}\right], \quad (3.15)$$

звідки

$$\theta_2 = \frac{K_{3.6}a_{OH^-}\theta_1 \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}{a_{H^+}}. \quad (3.16)$$

Розв'язок системи рівнянь (3.14) і (3.16) дає змогу виразити ступені заповнення θ_j у вигляді функцій потенціалу електрода:

$$\theta_1 = \frac{K_{3.4}a_{H^+} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}{K_{3.4}K_{3.6} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) + K_{3.4}a_{H^+} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) + a_{H^+}^2}, \quad (3.17)$$

$$\theta_2 = \frac{K_{3.4}K_{3.6} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right)}{K_{3.4}K_{3.6} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) + K_{3.4}a_{H^+} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) + a_{H^+}^2}. \quad (3.18)$$

Вирази для парціальних струмів, які характеризують внесок у загальний струм, згідно з рівнянням (3.11) або (3.12), будуть мати вигляд:

$$2i_{3.3} = 2Fk_{3.3}[1-\theta_1-\theta_2] \exp\left[\frac{2\beta_{3.3}FE}{RT}\right], \quad (3.19)$$

$$2i_{3.5a} = 2Fk_{3.5a} \theta_1 a_{H^+} \exp\left[\frac{\beta_{3.5a} FE}{RT}\right], \quad (3.20)$$

$$2i_{3.5b} = 2Fk_{3.5b} \theta_1 \exp\left[\frac{\beta_{3.5b} FE}{RT}\right], \quad (3.21)$$

$$2Fv_{3.7a} = 2Fk_{3.7a} \theta_2 a_{H^+}, \quad (3.22)$$

$$2Fv_{3.7b} = 2Fk_{3.7b} \theta_2 a_{H^+}^2, \quad (3.23)$$

$$3i_{3.7b} = 3Fk_{3.7b} \theta_2 \exp\left[\frac{\beta_{3.7b} FE}{RT}\right], \quad (3.24)$$

де K_i – константи рівноваги стадій (3.4) і (3.6);

k_i – кінетичні константи швидкості визначальних стадій (3.3), (3.5) і (3.7);

β_i – коефіцієнти перенесення електрохімічних стадій (3.3), (3.5) і (3.7);

a_{H^+} – активність іонів H^+ .

Після підстановки співвідношень (3.17)–(3.24) в (3.11) або в (3.12) отримаємо рівняння сумарної поляризаційної кривої. Якщо кінетична модель адекватно описує анодні процеси на нікелевому електроді, то параметри K_i , k_i і β_i можна визначити з експериментальної поляризаційної залежності. Нелінійну апроксимацію експериментальних i , E -кривих виконували засобами системи комп'ютерної математики Mathcad [151] за критерієм мінімуму суми квадратів відхилень експериментальних струмів від розрахованих значень. Приклади розрахунків поляризаційних кривих нікелевого електрода за механізмами табл. 3.1 надано на рис. 3.4.

За допомогою більшості варіацій стадій (3.3), (3.5) і (3.7) можна з достатнім наближенням до експериментальних даних описати перший максимум і другу ділянку активного розчинення нікелевого електрода. Однак ігнорування стадії електрохімічного розчинення металевого нікелю приводить до того, що збіжність між теоретичними й експериментальними залежностями за потенціалів, близьких до стаціонарного значення, погіршується. Якщо в кінетичній моделі замість стадії

(3.7в) використати стадію (3.7а) або (3.7б), то експериментальна залежність струму від потенціалу на ділянці PPR теоретичною залежністю не описується.

Таблиця 3.1

Механізми анодної поведінки нікелевого електрода

I		II	
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e};$	(3.3)	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e};$	(3.3)
$\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiOH} + \text{H}^+ + \bar{e};$	(3.4)	$\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiOH} + \text{H}^+ + \bar{e};$	(3.4)
$\text{NiOH} \rightarrow \text{NiOH}^+ + \bar{e};$	(3.5б)	$\text{NiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \bar{e};$	(3.5а)
$\text{NiOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + \bar{e};$	(3.6)	$\text{NiOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + \bar{e};$	(3.6)
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Ni} \rightarrow \text{NiOH} + \text{NiOH}^+ + \bar{e};$	(3.7в)	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Ni} \rightarrow \text{NiOH} + \text{NiOH}^+ + \bar{e};$	(3.7в)
$\text{NiOH}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	(3.8)	$\text{NiOH}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	(3.8)
III		IV	
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e};$	(3.3)	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e};$	(3.3)
$\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiOH} + \text{H}^+ + \bar{e};$	(3.4)	$\text{Ni} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiOH} + \text{H}^+ + \bar{e};$	(3.4)
$\text{NiOH} \rightarrow \text{NiOH}^+ + \bar{e};$	(3.5б)	$\text{NiOH} \rightarrow \text{NiOH}^+ + \bar{e};$	(3.5б)
$\text{NiOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + \bar{e};$	(3.6)	$\text{NiOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + \bar{e};$	(3.6)
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O};$	(3.7б)	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Ni} \rightarrow \text{NiOH} + \text{NiOH}^+ + \bar{e};$	(3.7в)
$\text{NiOH}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	(3.8)	$\text{NiOH}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	(3.8)

Критерієм істинності механізму не може слугувати лише збіжність між розрахованими й експериментальними залежностями. Критеріями адекватності кінетичної моделі процесам, що відбуваються на електродах, можуть виступати: 1) близькість між розрахованими і довідковими термодинамічними параметрами стадій; 2) незалежність розрахованих констант K_i , k_i , β_i від концентрації реагуючих речовин; 3) кореляція між характером впливу концентрації реагуючих речовин на значення характерних точок для теоретичних і експериментальних i , E -кривих.

Для поляризаційних анодних залежностей нікелевого електрода в сульфатній кислоті в інтервалі потенціалів, який охоплює ділянки AR, TR і PPR, були розраховані кінетичні й термодинамічні параметри за рН 0,5–1,4 за всіма

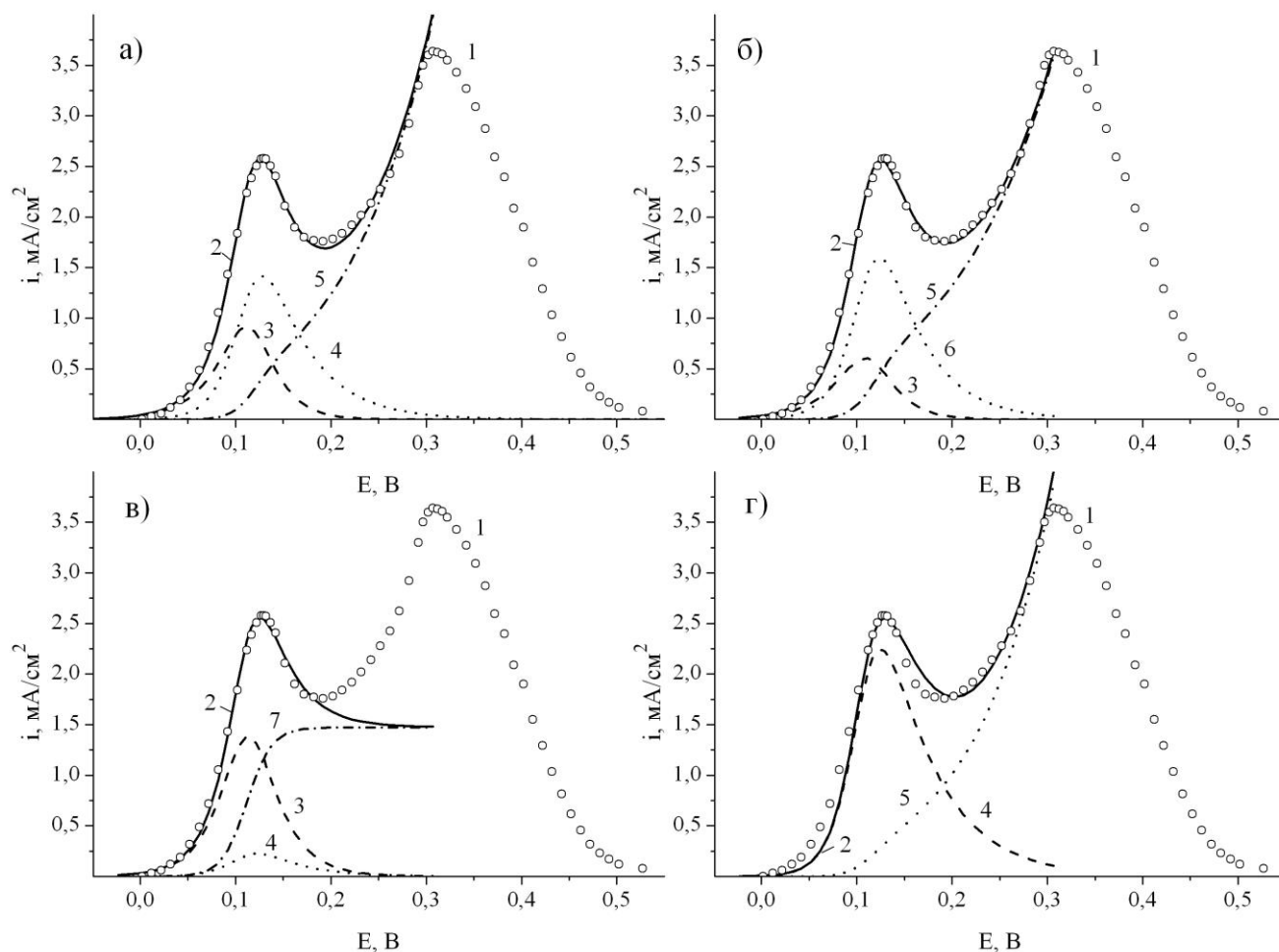
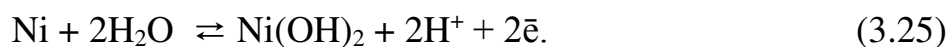


Рис. 3.4. Поляризаційні криві нікелевого електрода в розчині H₂SO₄. рН 1,0. 1 – експериментальні залежності¹; 2 – розрахункові залежності за механізмами: I (а); II (б); III (в); IV (г). 3–7 – розрахункові залежності для стадій (3.3), (3.5б), (3.7в), (3.5а) і (3.7б), відповідно

можливими комбінаціями стадій (3.3)–(3.8). Виявлено, що розраховані коефіцієнти не залежать від рН розчинів лише для механізму I. У разі розрахунків за всіма іншими механізмами – один чи більше параметрів залежать від рН розчинів. На підставі цього можна вважати, що анодний процес відбувається за механізмом I. Як приклад у табл. В.1 і В.2 надано величини K_i , k_i і β_i , розраховані за механізмами I і II.

Примітка. На тих рисунках, де порівнюються експериментальні й розрахункові i , E -криві, для зручності експериментальні значення позначено точками.

З добутку констант $K_{3,4}K_{3,6}$ можна розрахувати величину енергії Гіббса ($\Delta G_{\text{Ni(OH)}_2}$) процесу



Значення $\Delta G_{\text{Ni(OH)}_2}$, розраховане за механізмом I, становить 33 кДж/моль. Величина, знайдена на підставі довідкових стандартних термодинамічних даних, дорівнює 27 кДж/моль. Відповідність між розрахованим і табличним значеннями $\Delta G_{\text{Ni(OH)}_2}$ задовільна. Тим більше, що розрахована величина $\Delta G_{\text{Ni(OH)}_2}$ характеризує адсорбовану сполуку, а величина, яка надана в довідковій літературі, відповідає фазовому гідроксиду. Енергія утворення й кристалічна структура сполук в адсорбційному шарі можуть помітно відрізнятися від відповідних характеристик сполук, що утворюють окрему фазу [190].

Також розраховано тафелівський коефіцієнт b_a для модельних і, E-залежностей нікелевого електрода. Його величина становить 64 мВ, що практично відповідає значенню, яке було одержане експериментально в роботі [184] – 65 мВ. Це є ще одним підтвердженням, що анодне розчинення нікелю відбувається за механізмом I.

Залежність величини струму першого максимуму від рН розчинів. Максимальне значення струму, обумовленого перебігом певної швидкістьвизначальної стадії, залежить від рН розчинів таким чином:

$$(3.3) \quad \text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \quad \partial \lg(i_{\text{max}1}) / \partial \text{pH} = -2\beta_{3.3};$$

$$(3.5a) \quad \text{NiOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \quad \partial \lg(i_{\text{max}1}) / \partial \text{pH} = -(1 + \beta_{3.5a});$$

$$(3.5б) \quad \text{NiOH} \rightarrow \text{NiOH}^+ + \bar{e} \quad \partial \lg(i_{\text{max}1}) / \partial \text{pH} = -\beta_{3.5б};$$

$$(3.7a) \quad \text{Ni(OH)}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NiOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \quad \partial \lg(i_{\text{max}1}) / \partial \text{pH} = -1;$$

$$(3.7б) \quad \text{Ni(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \partial \lg(i_{\text{max}1}) / \partial \text{pH} = -2;$$

$$(3.7в) \quad \text{Ni(OH)}_2 + \text{Ni} \rightarrow \text{NiOH} + \text{NiOH}^+ + \bar{e} \quad \partial \lg(i_{\text{max}1}) / \partial \text{pH} = -\beta_{3.7в}.$$

Експериментальна залежність величин $i_{\max 1}$ від рН розчину лінеарізується в координатах $\lg(i_{\max 1}) - \text{pH}$ (рис. 3.5) з коефіцієнтом кореляції 0,982 і з лінійними регресійними параметрами: $A = 1,01 \pm 0,03$ і $B = -0,55 \pm 0,02$. Одержаному нахилу $-0,55$ найбільше відповідають стадії (3.3), (3.5б) і (3.7в).

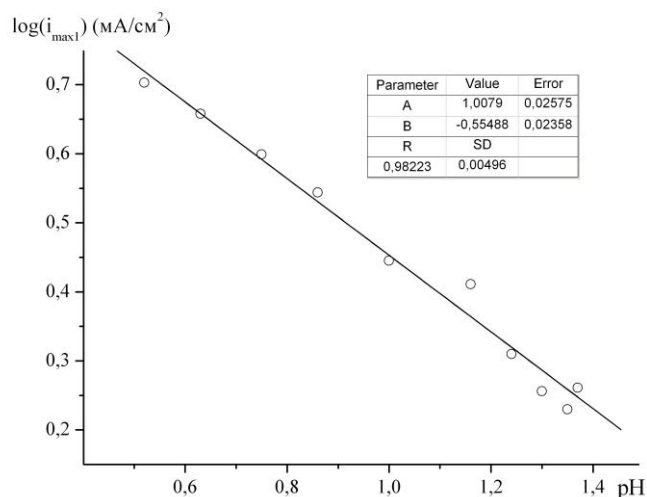


Рис. 3.5. Залежність струму першого максимуму анодних вольтамперних кривих нікелевого електрода від рН сульфатнокислих розчинів

Аналіз впливу величини рН розчину на величину максимуму струму ускладнюється тим, що сумарний струм може визначатися перебігом декількох стадій, які ще й неоднаково залежать від рН. Так, згідно з механізмом I, перший максимум на i, E -кривих є результатом перебігу трьох стадій. На рис. 3.6 наведено модельні поляризаційні залежності за рН 0,1 і 2,0, розраховані з використанням середніх значень параметрів K_i , k_i і β_i (див табл. В1). З рис. 3.6 видно, що з підвищенням рН розчину вклад стадії (3.3) у сумарний струм зменшується, а вклад стадії (3.7в) дещо збільшується. Максимальний же струм стадії (3.5б) дорівнює приблизно половині від максимального сумарного струму.

Математичний вираз, описуючий залежність величини першого максимуму сумарного струму $i_{\max 1}$ від рН розчину, для кінетичної схеми I одержати не вдалось. Тому розраховано модельні вольтамперні залежності в діапазоні рН 0,5–1,5 і з них визначено величини $i_{\max 1}$. Значення параметрів A і B для $\lg(i_{\max 1}), \text{pH}$ -залежності модельних вольтамперних кривих дорівнюють 1,00 і $-0,55$, що узгоджується з експериментально одержаними величинами (див. рис. 3.5).

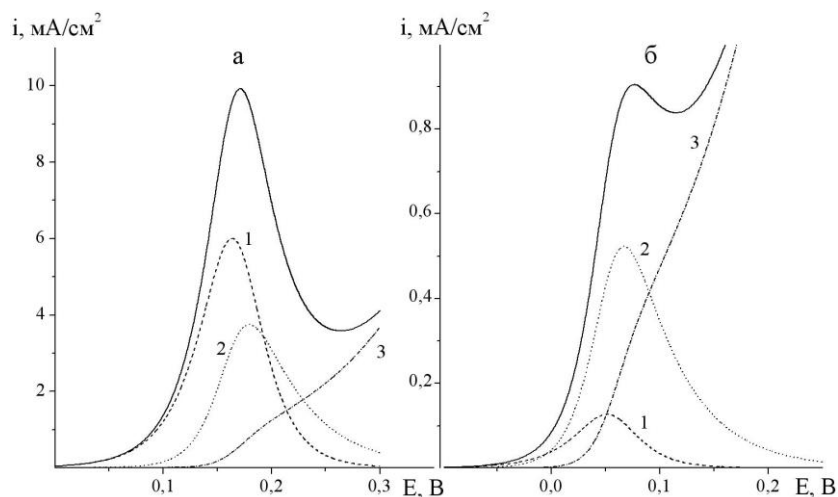


Рис. 3.6. i , E -криві нікелю, розраховані за механізмом I за рН 0,1 (а) і рН 2,0 (б).
1, 2 і 3 – i , E -криві, розраховані для стадій (3.3), (3.5б) і (3.7в)

Лінійні регресійні параметри $\lg(i_{\max 1})$, рН-залежностей, одержані для теоретичних i , E -кривих для інших механізмів анодного розчинення і пасивації Ni, суттєво відрізняються від експериментальних. Так, розрахунком за механізмом II одержано величини A і B , які становлять 1,436 і $-1,014$, відповідно.

Залежність величини потенціалу першого максимуму від рН розчинів. Згідно з багатьма роботами (наприклад [163, 169]), для нікелю характерні лінійні залежності величин потенціалів максимумів і Фладе потенціалу від рН розчину з нахилами $2,303RT/F$. Нахил експериментально одержаної залежності $E_{\max 1}$ від рН (рис. 3.7) склав $50,9 \pm 0,8$ мВ з коефіцієнтом кореляції 0,999. Факт одержання значення $\partial E_{\max 1} / \partial \text{pH}$, яке відрізняється від $2,303RT/F$, пояснюється тим, що перший максимум струму на вольтамперних кривих визначається перебігом більш ніж однієї стадії розчинення нікелю, вклади яких у сумарний струм залежать від рН розчинів.

Для знаходження величини потенціалу, яка відповідає максимальному значенню густини струму на вольтамперній залежності, достатньо продиференціювати за електродним потенціалом E рівняння поляризаційної залежності металу, прирівняти похідну до нуля і з отриманого співвідношення знайти потенціал максимуму E_{\max} . Для механізму I анодного розчинення нікелю не вдалось одержати математичний вираз залежності $E_{\max 1}$ від рН розчинів. Тому

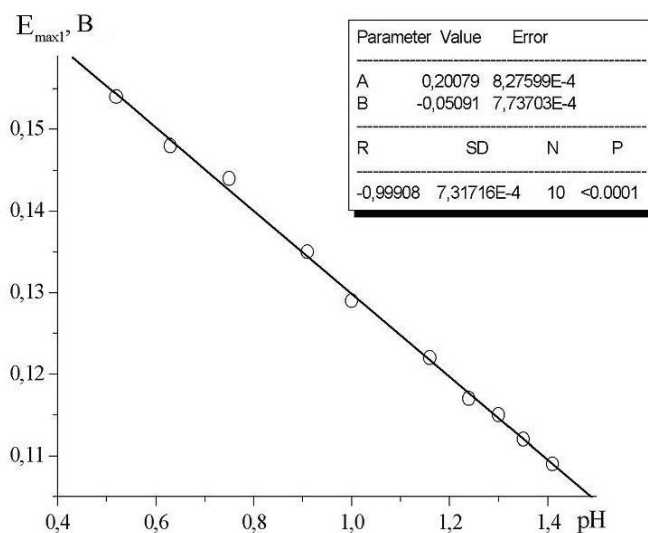


Рис. 3.7. Залежність потенціалу першого максимуму анодних вольтамперних залежностей нікелю від рН сульфатнокислих розчинів

чисельне значення $\partial E_{\max 1} / \partial \text{pH}$, яке повинне спостерігатися за умови перебігу анодної поведінки нікелю за механізмом I, визначено таким чином. Як вже було показано, з підвищенням кислотності розчину вклад стадії (3.3) в загальний струм зростає (див. рис. 3.6). Будемо вважати, що в розчинах з рН 0,1 потенціал максимуму сумарного струму поляризаційної залежності близький до потенціалу максимуму парціального струму стадії (3.3), а в розчинах з рН 2,0 – до потенціалу максимуму стадії (3.5б) (див. рис. 3.6). За знайденими рівняннями залежностей потенціалів максимумів від рН для і, Е-кривих стадій (3.3) і (3.5б) розраховано значення потенціалів максимумів $E_{(3.3), \max}$ за рН 0,1 і $E_{(3.5б), \max}$ за рН 2,0. Лінія, яка проходить через ці точки, має нахил рівний -51 мВ, що збігається з відповідним експериментальним значенням. Звісно, на положення максимуму сумарного струму впливають не тільки вибрані парціальні струми (див. рис. 3.6). Але вони дещо компенсуються один одним і, тому, в першому наближенні, застосований підхід у визначенні теоретичного значення $\partial E_{\max 1} / \partial \text{pH}$ можна вважати правильним.

Таким чином, і за критерієм відповідності між залежностями характеристичних точок і, Е-кривих від концентрації реагуючих речовин для

розрахункових і експериментальних кривих анодна поведінка нікелевого електрода на ділянці первинної пасивації описується механізмом I.

3.1.3 Моделювання анодних процесів на нікелі на ділянці формування пасивного шару

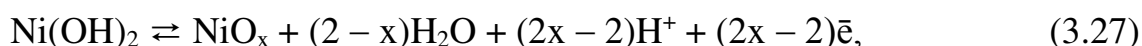
Будемо вважати, що перехід нікелю до пасивного стану (ділянка PLFR (див. рис. 3.1)) відбувається завдяки перетворенню гідроксиду Ni(OH)_2 в оксид NiO_x . У цьому разі до ступенів заповнення поверхні частинками NiOH і Ni(OH)_2 (θ_1 і θ_2) додається щонайменше ще один параметр θ_3 – ступінь заповнення поверхні оксидом NiO_x .

Згідно з літературними джерелами [191], нікель окиснюється з утворенням Ni_3O_4 , Ni_2O_3 і NiO_2 . Також може відбуватися дегідратація Ni(OH)_2 до NiO .

Результат моделювання анодної поведінки нікелю за умов, що повна пасивація відбувається внаслідок перетворення Ni(OH)_2 в NiO за реакцією



наведено на рис. 3.8. Розрахунки показали, що запис схеми пасивування нікелю через дегідратацію Ni(OH)_2 не дозволяє змоделювати повторне зниження струму, які б значення константи рівноваги стадії (3.26) не задавались. Моделювання ж анодних процесів на нікелі через формування оксидів Ni_3O_4 або Ni_2O_3 за рівнянням



дозволяє відтворити другий максимум (рис. 3.9). Збіжність між теоретичними й експериментальними кривими, однак, не є повною.

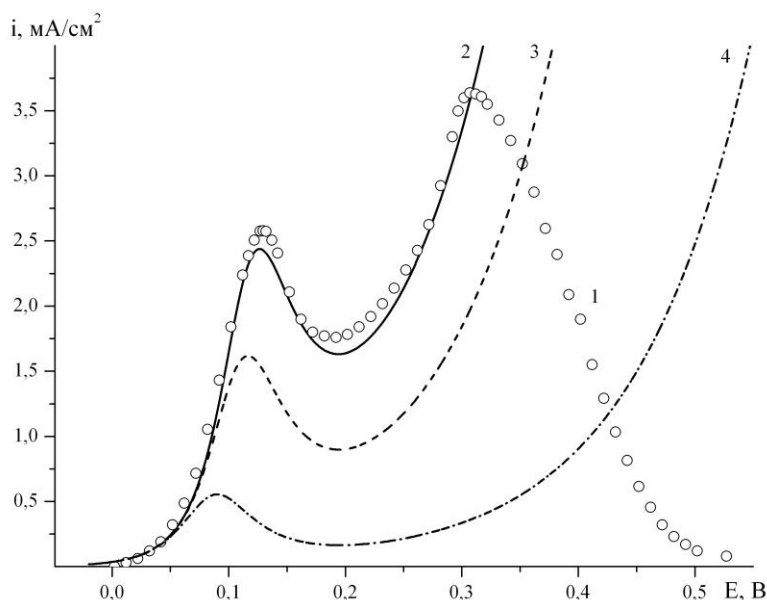


Рис. 3.8. Моделювання анодної поведінки нікелю з урахуванням утворення NiO .
 1 – експериментальна залежність; 2–4 – розрахункові залежності.
 $\lg K_{3,4} = -4,4$; $\lg K_{3,6} = -1,4$; $\lg k_{3,3} = -9,7$ моль/см²с; $\lg k_{3,5} = -4,2$ см/с;
 $\lg k_{3,7} = -9,2$ моль/см²с; $\beta_{3,3} = 0,43$; $\beta_{3,5} = 0,45$; $\beta_{3,7} = 0,25$. Значення $\lg K_{3,26}$
 дорівнює: -1 (2); 0 (3); 1 (4). рН 1,0

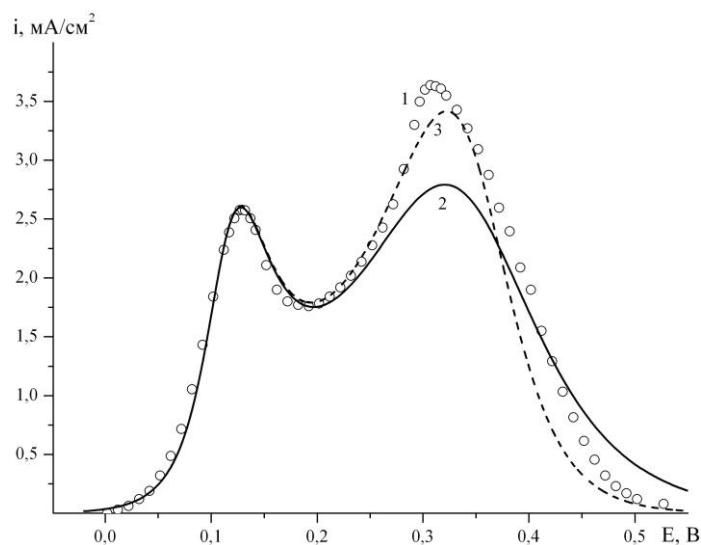
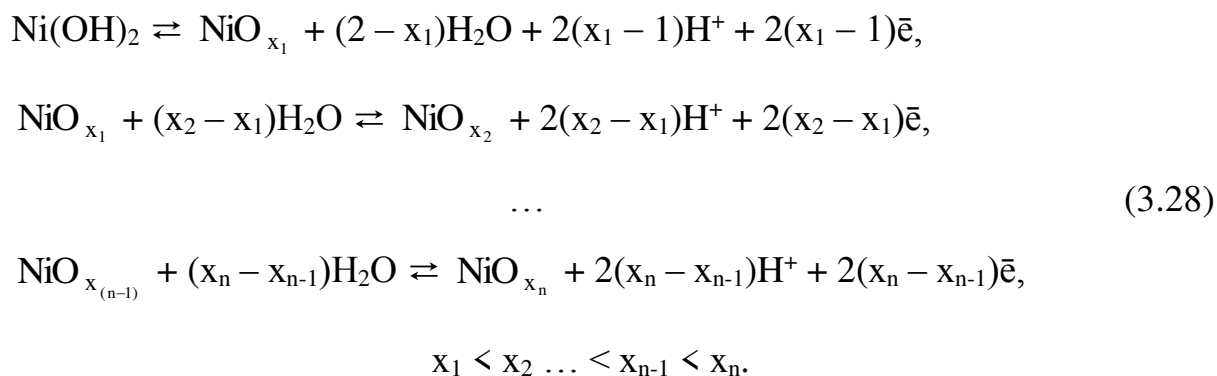


Рис. 3.9. Моделювання анодної поведінки нікелю в разі утворення NiO_x .
 1 – експериментальна залежність; 2, 3 – розрахункові залежності з
 урахуванням стадії (3.27) за x рівних: 1,33 (2) і 1,5 (3). $\lg K_{3,4} = -4,4$;
 $\lg K_{3,6} = -1,4$; $\lg k_{3,3} = -9,7$ моль/см²с; $\lg k_{3,5} = -4,2$ см/с; $\lg k_{3,7} =$
 $-9,2$ моль/см²с; $\beta_{3,3} = 0,43$; $\beta_{3,5} = 0,45$; $\beta_{3,7} = 0,25$. Значення $K_{3,27}$ дорівнює:
 -12,9 (1); -10,4 (2). рН 1,0

Подальшим кроком у моделюванні анодних процесів на нікелі на ділянці формування пасивного шару було відображення стадії перетворення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в NiO_x через стадії послідовного окиснення з утворенням низки оксидів, у тому числі й нестехіометричного складу:



Розрахунок вольтамперної кривої з урахуванням чотирьох стадій переходу $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в NiO_{x_n} , за $x_1 = 1,15$, $x_2 = 1,25$, $x_3 = 1,35$ і $x_4 = 1,5$, показано на рис. 3.10. У результаті такого підходу досягнуто високу ступінь відповідності між теоретичними й експериментальними кривими. Розрахунки вольтамперних залежностей у всьому досліджуваному діапазоні електродних потенціалів виконано для рН розчинів від 0,5 до 1,4. Отримані значення K_i , k_i і β_i не залежать від рН розчинів. Середні значення термодинамічних і кінетичних параметрів наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Термодинамічні й кінетичні параметри процесу анодного розчинення і пасивації нікелю в розчинах H_2SO_4

$-\lg K_{3.4}$	$-\lg K_{3.6}$	$-\lg K_{3.28, x_1}$	$-\lg K_{3.28, x_2}$	$-\lg K_{3.28, x_3}$	$-\lg K_{3.28, x_4}$
$4,46 \pm 0,05$	$1,38 \pm 0,01$	$3,41 \pm 0,08$	$0,80 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,05$	$2,24 \pm 0,06$
$-\lg k_{3.3}$ (моль/см ² с)	$-\lg k_{3.5}$ (см/с)	$-\lg k_{3.7}$ (моль/см ² с)	$\beta_{3.3}$	$\beta_{3.5}$	$\beta_{3.7}$
$9,78 \pm 0,06$	$4,17 \pm 0,03$	$9,29 \pm 0,05$	$0,45 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,02$

Розраховане значення ΔG процесу окиснення Ni до $\text{NiO}_{1,5}$ становить 75 кДж/моль. Відповідна довідкова величина ΔG^0 дорівнює 121 кДж/моль.

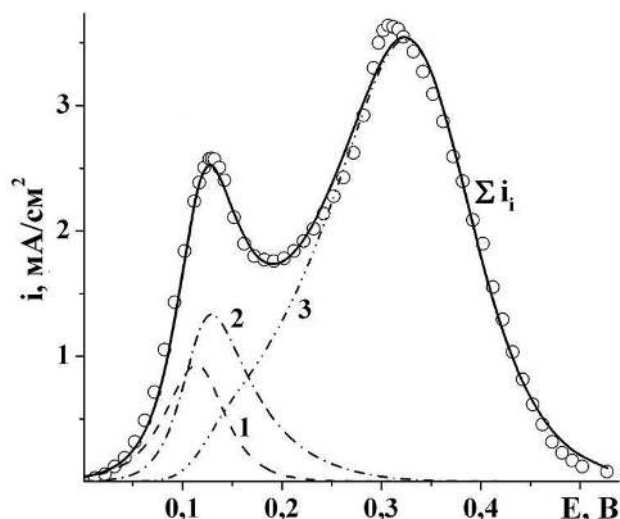


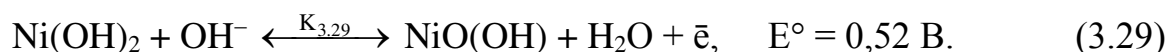
Рис. 3.10. Поляризаційні криві нікелевого електрода в розчині H_2SO_4 , рН 1,0. Точки – експеримент, лінії – розрахунок. Парціальні криві стадій: 3.3 (1); 3.56 (2) і 3.76 (3)

Різниця між величиною енергії Гіббса утворення $\text{NiO}_{1,5}$, знайденою на підставі розрахунків за запропонованою моделлю, і довідковою суттєва. Ця розбіжність пояснюється таким чином. Згідно з використаним підходом до моделювання анодного розчинення металів, приймається, що перехід металу до пасивного стану відбувається в результаті того, що його поверхня повністю вкривається шаром адсорбованої сполуки, яка остаточно перешкоджає розчиненню металу. Реальний же процес пасивації металів є доволі складним явищем [192], який включає також процеси утворення двовимірних кристалічних зародків оксидів, перехід іонів через міжфазні границі метал / оксид і оксид / електроліт і масоперенесення в пасивуючому оксиді.

Отже, формально-кінетичний підхід до опису анодного розчинення й пасивації металів дозволяє адекватно відтворити поляризаційну криву металу на ділянках AR, TR і PPR. Остаточний перехід металу до пасивного стану не можна описати лише зі застосуванням цього підходу, оскільки на ділянці потенціалів PLFR зростає вклад процесів, які під час моделювання не розглядаються (фазоутворення, масоперенесення тощо).

3.2 Моделювання анодних процесів на нікелевому електроді в лужних розчинах

Згідно з літературними даними (рис. 3.11), анодні вольтамперограми нікелевого електрода в лужних розчинах характеризуються одним чітко вираженим максимумом, який приходить на інтервал потенціалів від $-0,7$ до $-0,3$ В. Моделюючи анодне розчинення і пасивацію нікелю в лужному середовищі (за рН розчинів 12–14) необхідно врахувати зміну складу сполук, які забезпечують перехід нікелю до пасивного стану. Утворення окисгеновмісних сполук нікелю зі ступенем окиснення +3 в лужних розчинах відбувається за реакцією



Також, за рН > 11 у розчинах домінуючою формою стають іони $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$. Тобто, рівняння (3.7в) набуде вигляду

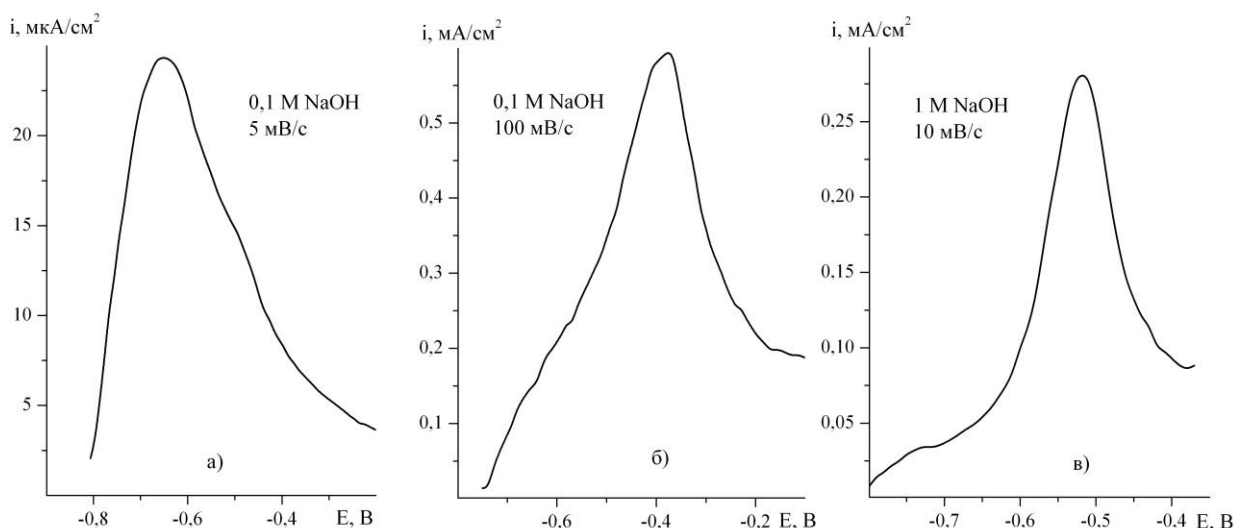


Рис. 3.11. Вольтамперні залежності нікелевого електрода в лужних розчинах, згідно з роботами: [158] (а); [178] (б); [179] (в)

Результат розрахунку анодної вольтамперної залежності нікелевого електрода в лужних середовищах з урахуванням стадій утворення адсорбованих частинок NiOH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і $\text{NiO}(\text{OH})$ і швидкістьвизначальної стадії (3.30) надано на рис. 3.12. Під час моделювання використовували значення констант рівноваги $K_{3.4}$ і $K_{3.6}$, знайдені розрахунками i , E -кривих нікелевого електрода в розчинах сульфатної кислоти (див. табл. 3.2). Константа $K_{3.29}$ розрахована на підставі величини E° для стадії (3.29). Модельна крива, як видно з рис. 3.11 і 3.12, корелює з експериментальною кривою.

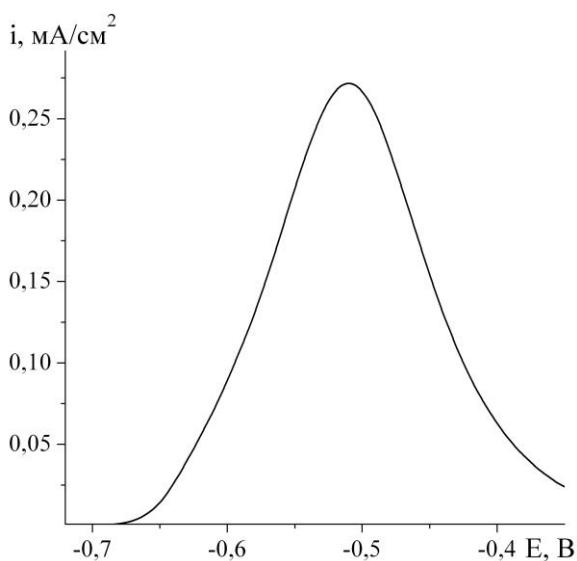


Рис. 3.12. Модельна поляризаційна крива нікелю, розрахована з урахуванням стадії (3.30). $\lg K_{3.4} = 9,54$; $\lg K_{3.6} = 12,62$; $\lg K_{3.29} = 8,8$; $\lg k_{3.30} = 1,9$ ($\text{cm}^4 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); $\beta_{3.30} = 0,5$. $C_{\text{NaOH}} = 1$ моль/л

У лужних розчинах можливий перебіг і інших швидкістьвизначальних стадій, наприклад, стадії хімічного розчинення $\text{Ni}(\text{OH})_2$



Розрахунок з урахуванням стадії (3.31) надано на рис. 3.13а. Максимум на розрахунковій кривій спостерігається за менш позитивних значень електродних потенціалів, ніж максимум на експериментальних залежностях. Можливо, під час

анодної поляризації нікелевого електрода реалізуються кілька швидкісних стадій (рис. 3.13б).

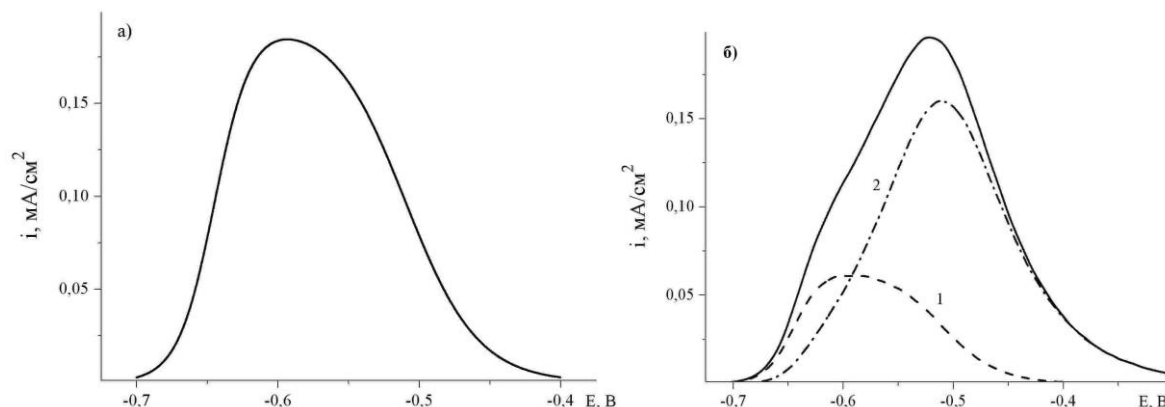
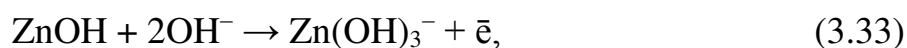
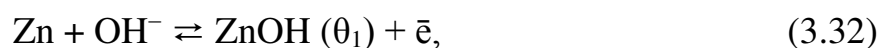


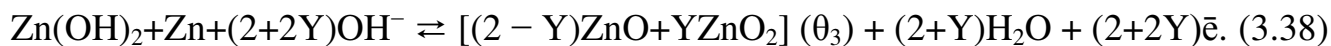
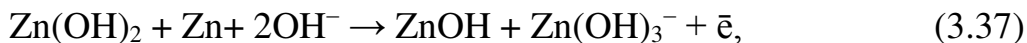
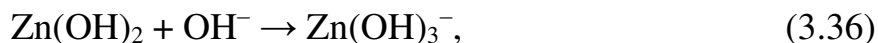
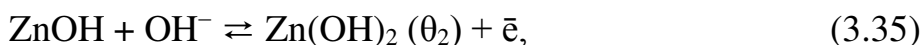
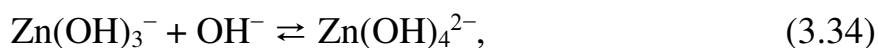
Рис. 3.13. Модельні поляризаційні криві нікелю, розраховані з урахуванням стадій: а) (3.31); б) (3.30) (2) і (3.31) (1). $\lg K_{3,4} = 9,54$; $\lg K_{3,6} = 12,62$; $\lg K_{3,29} = 8,8$. а) $\lg k_{3,31} = -5,8$ (см/с); б) $\lg k_{3,31} = -6,3$ (см/с), $\lg k_{3,30} = 4,7$ (см⁴·моль⁻¹·с⁻¹), $\beta_{3,30} = 0,5$. $C_{\text{NaOH}} = 1$ моль/л

Таким чином, природа оксигеновмісних сполук Ni й механізм їх формування в діапазоні потенціалів ділянок AR, TR і PPR не залежать від кислотності середовища. Від рН розчинів може залежати склад сполук, які забезпечують остаточний перехід нікелю до пасивного стану. Також від кислотності середовища залежить домінуюча форма іонів металу в розчині, зміна якої може привести до зміни кінетики переходу металу до розчину.

3.3 Кінетична модель анодних процесів на цинковому електроді в лужних розчинах

Дослідженням механізмів анодного розчинення і пасивації цинку присвячена значна кількість робіт, серед яких можна відзначити [193–196]. Для кількісного опису анодних процесів на цинковому електроді в лужних розчинах вибрано кінетичну схему, запропоновану в [196]:





Стадію (3.38) не можна вважати формально елементарною, оскільки в цій стадії переноситься $(2 + 2Y)$ електронів. Однак, її наявність, як буде показано нижче, є необхідною в кінетичній моделі. Тим більше, що можливість утворення пероксиду ZnO_2 під час анодної поляризації цинку в розчинах лугу доведена [197], хоча і непрямыми методами.

З використанням підходу, застосованого в ході моделювання анодного розчинення і пасивації нікелю в сульфатнокислих розчинах одержано рівняння поляризаційної кривої цинкового електрода

$$i = 2i_{3.33} + 2Fv_{3.36} + 3i_{3.37}, \quad (3.39)$$

де

$$2i_{3.33} = 2F\bar{k}_{3.33}\theta_1 a_{\text{OH}^-}^2 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{3.33}FE}{RT}\right), \quad (3.40)$$

$$2Fv_{3.36} = 2F\bar{k}_{3.36}\theta_2 a_{\text{OH}^-}, \quad (3.41)$$

$$3i_{3.37} = 3F\bar{k}_{3.37}\theta_2 a_{\text{OH}^-}^2 \exp\left(\frac{\beta_{3.37}FE}{RT}\right). \quad (3.42)$$

$$\theta_1 = \frac{K_{3.32} a_{\text{OH}^-} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}{Q}, \quad (3.43)$$

$$\theta_2 = \frac{K_{3.32} K_{3.35} a_{\text{OH}^-}^2 \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right)}{Q}, \quad (3.44)$$

$$\theta_3 = \frac{K_{3.32} K_{3.35} K_{3.38} a_{\text{OH}^-}^{(4+2Y)} \exp\left(\frac{(4+2Y)FE}{RT}\right)}{Q}, \quad (3.45)$$

$$Q = 1 + K_{3.32} a_{\text{OH}^-} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) + K_{3.32} K_{3.35} a_{\text{OH}^-}^2 \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) + K_{3.32} K_{3.35} K_{3.38} a_{\text{OH}^-}^{(4+2Y)} \exp\left(\frac{(4+2Y)FE}{RT}\right) \quad (3.46)$$

Для спрощення математичних розрахунків значення коефіцієнтів перенесення β_i для всіх електрохімічних стадій прийнято рівними 0,5. Значення активностей іонів гідроксиду a_{OH^-} розраховано на підставі табличних коефіцієнтів активності [198]. Також прийнято, що значення стехіометричного коефіцієнта Y дорівнює 1 (стадія 3.38). Причини вибору саме такого значення будуть наведені нижче. Розрахунки було виконано в діапазоні концентрацій лугу від 0,3 до 2,0 моль/л (рис. 3.14).

На підставі розрахованих парціальних кривих можна зробити висновки щодо відносного внеску струму кожної стадії в загальний струм (3.39). Найбільший внесок належить хімічній стадії (3.36) – приєднання групи OH^- до молекули $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Суттєве значення має і стадія (3.33) – окиснення ZnOH з перенесенням електрона. Але внесок цієї стадії в загальну швидкість процесу є значним лише в обмеженому діапазоні електродних потенціалів. Деякий підйом загального струму в діапазоні потенціалів приблизно від $-0,90$ до $-0,97$ В викликаний збільшенням внеску струму стадії (3.37).

Усі розраховані параметри поляризаційної кривої цинкового електрода (табл. 3.3), крім величини $k_{3.36}$, практично не залежать від активності іонів гідроксиду в розчині, що свідчить про відповідність обраної кінетичної схеми анодним процесам на цинку в лужних розчинах.

Залежність визначених значень $k_{3.36}$ від активності іонів гідроксиду пояснюється тим, що стадію хімічного розчинення $\text{Zn}(\text{OH})_2$, не можна описати зі застосуванням запропонованого підходу. Розрахований струм стадії 3.36 у значному діапазоні потенціалів залишається сталим (див. рис. 3.14), що суперечить експериментальним даним, згідно з якими, струм у відповідному діапазоні потенціалів не є сталим: на i, E -кривих може спостерігатися максимум або точка перегину. Особливо це стосується вольтамперних залежностей,

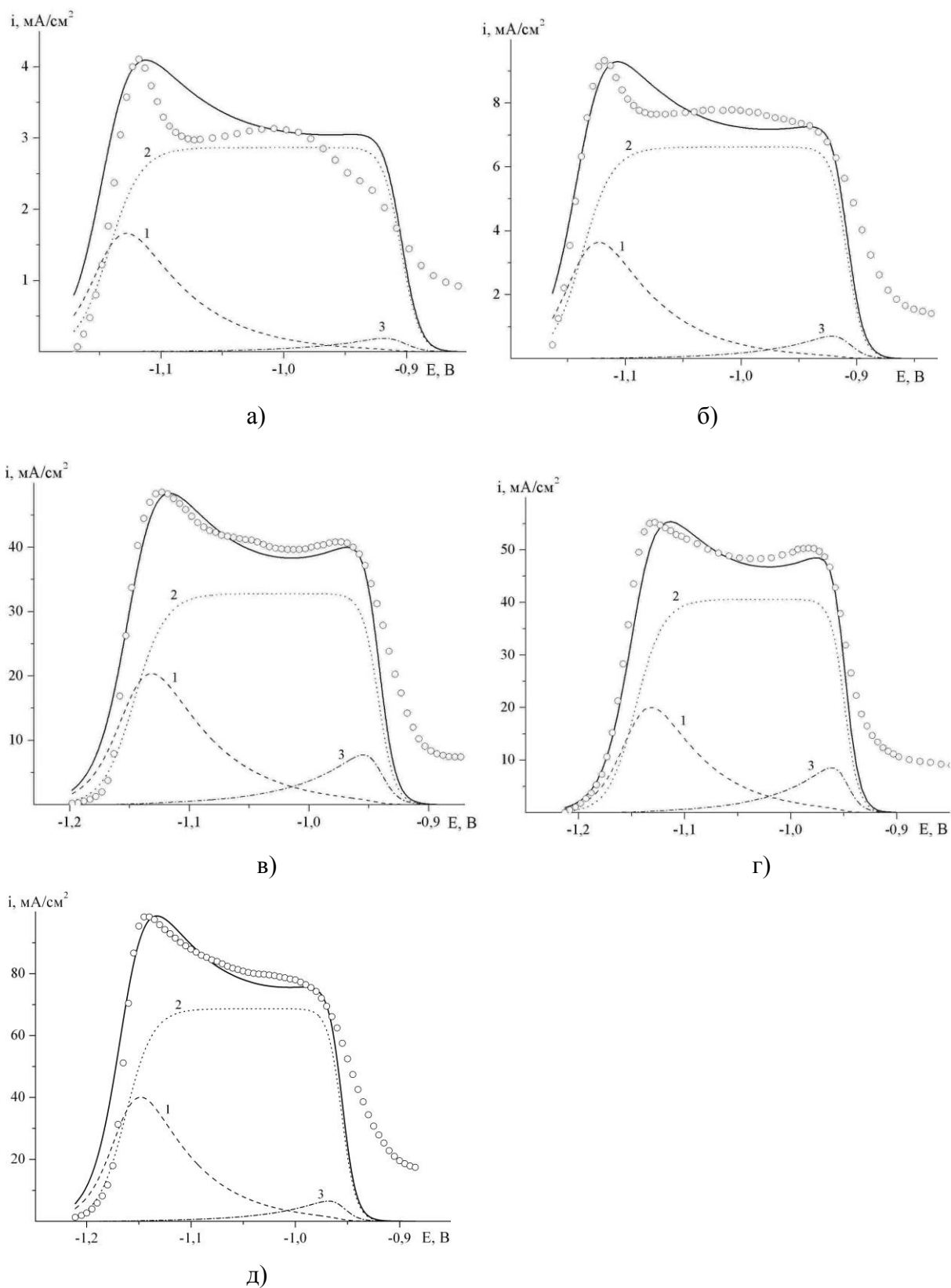


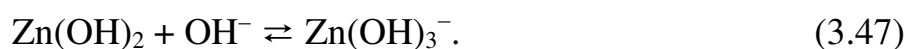
Рис. 3.14. Анодні поляризаційні характеристики цинкового електрода в розчині NaOH , моль/л: 0,35 (а); 0,50 (б); 1,0 (в); 1,4 (г) і 2,0 (д). Точки – експеримент, лінії – розрахунок. Парціальні струми стадій: 3.33 (1); 3.36 (2); 3.37 (3)

Таблиця 3.3

Термодинамічні і кінетичні параметри цинку, визначені нелінійною апроксимацією експериментальних i , E -кривих

C_{NaOH} , моль/л	a_{OH} , моль/л	$\lg K_{3.32}$	$\lg K_{3.35}$	$\lg K_{3.38}$	$\lg k_{3.33}$ ($\text{см}^4 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	$-\lg k_{3.36}$ ($\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$)	$\lg k_{3.37}$ ($\text{см}^4 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)
0,25	0,173	16,65	22,48	64,30	11,97	4,82	6,37
0,35	0,237	16,85	22,49	64,04	11,95	4,37	6,26
0,38	0,264	16,85	22,48	64,30	11,72	4,14	6,37
0,50	0,343	16,60	22,51	63,56	11,93	4,02	6,28
1,0	0,676	16,77	22,51	64,21	12,07	3,62	6,39
1,5	0,956	16,53	22,48	64,12	11,97	3,55	6,50
2,0	1,412	16,54	22,48	64,04	12,07	3,60	6,30
Середнє значення		16,67±0,09	22,50±0,03	63,9±0,2	11,98±0,03	3,9±0,2	6,34±0,09

одержаних у розчинах луку з концентрацією NaOH до 1 моль/л. Скоріш за все стадія 3.36 є оборотною, тобто її рівняння має вигляд



Відповідно до кінетичної схеми, вже перед початком формування Zn(OH)_2 (θ_2) в розчині наявні іони Zn(OH)_3^- , утворені в результаті перебігу стадії (3.33). Тобто сумарний струм, обумовлений перебігом стадії (3.47), у початковий момент буде визначатися здебільшого перебігом зворотного процесу. Зі збільшенням ступеня заповнення θ_2 швидкість прямого процесу стадії (3.47) зросте, що приведе і до збільшення анодного струму, обумовленого перебігом цієї стадії. Однак, збільшення швидкості прямого процесу стадії (3.47) знову ж таки приведе до збільшення концентрації Zn(OH)_3^- . Долучення до анодного процесу за більш електрододатних потенціалів стадії (3.37) також приведе до зростання концентрації іонів Zn(OH)_3^- , наслідком чого буде збільшення швидкості зворотної реакції стадії (3.47). Таким чином, струм, обумовлений перебігом стадії (3.47), проходить через максимум. Із вищевикладеного також випливає, що швидкість стадії хімічного розчинення Zn(OH)_2 залежить від величини електродного

потенціалу не тільки через ступінь заповнення θ_2 , а й через концентрацію цинкат-іонів.

Складність моделювання впливу концентрації цинкат-іонів на вольтамперні характеристики цинку в лужних розчинах полягає в тому, що їх концентрація залежить і від дифузійних обмежень. Врахування дифузійної складової суттєво ускладнює математичні розрахунки, через що в роботі вона не розглядається. Було виконано формальний розрахунок парціального струму хімічного розчинення $Zn(OH)_2$ з урахуванням її оборотності (рис. 3.15).

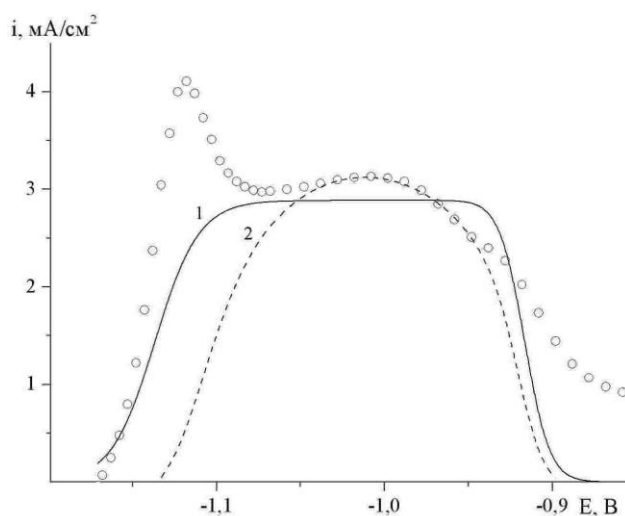
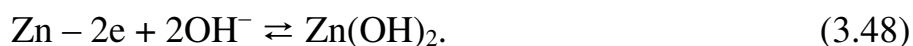


Рис. 3.15. Розраховані парціальні струми стадії (3.36). 1 – без урахування зворотної стадії; 2 – з урахуванням зворотної стадії. Точки – експериментальна залежність. $C_{NaOH} = 0,35$ моль/л

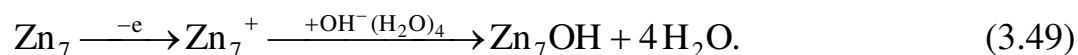
Добуток $K_{3.32} \cdot K_{3.35}$ можна використати для розрахунку зміни вільної енергії $\Delta G_{Zn(OH)_2}$ процесу



Відповідність між обчисленим $(-223,5 \pm 0,7)$ кДж/моль і довідковим (-240) кДж/моль [199] значеннями $\Delta G_{Zn(OH)_2}$ задовільна.

На підставі знайденої константи $K_{3.32}$ визначено величину $\Delta G_{3.32}$ для стадії $Zn - \bar{e} + OH^- \rightleftharpoons ZnOH$. Вона становить $(-95,1 \pm 0,5)$ кДж/моль. У літературі немає

свідчень про значення енергії Гіббса утворення ZnOH. Тому для визначення цієї величини виконано квантово-хімічний розрахунок енергетичного ефекту процесу



Знайдене квантово-хімічними розрахунками значення $\Delta G_{3.32}'$ становить величину $-68,37$ кДж/моль, що значно менше ніж $\Delta G_{3.32}$, одержане за експериментальною і, E-залежністю. Квантово-хімічний розрахунок виконано за умови, коли потенціал електрода відповідає незарядженій поверхні, тому величину $\Delta G_{3.32}'$ перераховано для умови рівності потенціалу його стандартному значенню $E^\circ = -1,283$ В. Для цього використано співвідношення

$$\Delta G_{3.32 \text{ розр}} = \Delta G_{3.32}' + F(E - E_{\text{нп}}), \quad (3.50)$$

де $E_{\text{нп}}$ – потенціал нульового заряду.

У літературі наведені лише оціночні дані щодо $E_{\text{нп}}$ цинку. Так, відповідно до [200], $E_{\text{нп}}$ становить приблизно $-1,16$ В (грань $10\bar{1}0$). Величина, розрахована за рівнянням (3.50) $\Delta G_{3.32 \text{ розр}}$ дорівнює приблизно $-80,54$ кДж/моль. Нарешті, врахувавши фактор неоднорідності поверхні полікристалічного електрода, який дорівнює $1,1-1,2$ [201], отримано остаточне значення $\Delta G_{3.32 \text{ розр}}$, яке дорівнює $-92,6$ кДж/моль, що задовільно узгоджується зі значенням, знайденим з константи $K_{3.32}$.

Окремого обговорення потребує питання про значення стехіометричного фактора Y в рівнянні стадії (3.38). Якщо прийняти $Y = 0$, то рівняння стадії (3.38) набуває вигляду



тобто така форма запису не передбачає утворення в ході анодної поляризації пероксидних сполук.

Якщо припустити, що під час анодної поляризації цинкового електрода не відбувається утворення ZnO_2 , то замість значення $K_{3.38}$ можна використати величину $K_{3.38}'$, розраховану з ΔG° для реакції (3.51). Розрахунок дає $\Delta G^\circ = -240$ кДж і $K_{3.38}' = 1,3 \cdot 10^{42}$. Розрахунок поляризаційної кривої за кінетичною моделлю, до якої замість стадії (3.38) з $Y = 1$ входить стадія (3.51), наведено на рис. 3.16. За такого підходу спостерігається значна розбіжність результатів розрахунку з експериментом.

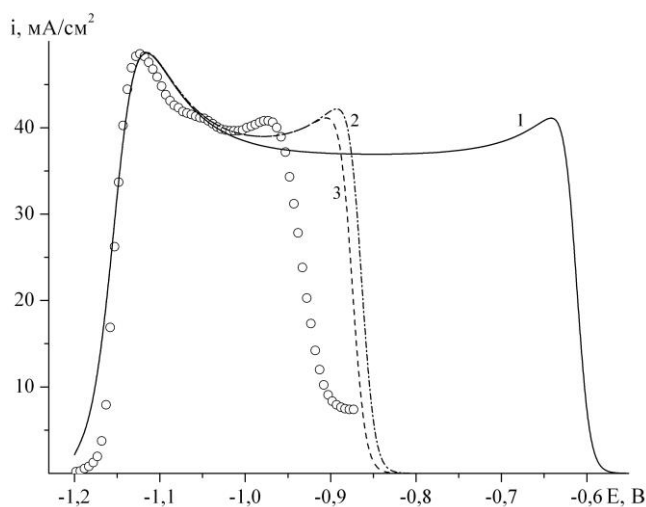
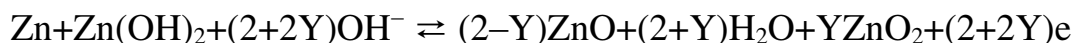


Рис. 3.16. Моделювання анодної поляризаційної кривої за умов: $Y = 0$ (крива 1) і $Y = 1$ (криві 2 і 3). Пояснення в тексті

Якщо прийняти для стадії (3.38) $Y = 1$, то для розрахунків ΔG° цієї стадії необхідно мати величини термодинамічних характеристик ZnO_2 . У довідковій літературі наявна лише величина ΔH° [202]. Для розрахунку ентропії скористались викладками, наданими в [203], згідно з якими, ентропія ZnO_2 відрізняється від ентропії ZnO в 1,1–1,4 рази. Оскільки $S_{ZnO} = 44$ Дж/моль·К, то крайні значення для ZnO_2 будуть дорівнювати 48 і 62 Дж/моль·К. Відповідні розрахунки для стадії 3.38 наведено на рис. (3.16) (криві 2 і 3).

За умов утворення цинк пероксидів спостерігається більша відповідність між розрахунковою й експериментальною залежностями. Деяку розбіжність між значеннями потенціалів, за яких спостерігається спад струму на розрахунковій і експериментальній залежностях, між іншим можна пояснити тим, що значення ΔG° для реакції



не може бути точно відомим, оскільки останнє рівняння є лише схемою, яка не відбиває кількісних співвідношень у разі утворення суміші оксиду і пероксиду нестехіометричного складу. Для подібних систем розрахунок ΔG° уявляється досить проблематичним.

3.3.1 Залежність потенціалу першого максимуму вольтамперної залежності цинкового електрода від концентрації лугу

Для знаходження величини потенціалу, яка відповідає максимальному значенню густини струму на вольтамперній залежності, достатньо рівняння поляризаційної залежності цинкового електрода продиференціювати за електродним потенціалом E , прирівняти похідну до нуля і з отриманого співвідношення знайти потенціал максимуму E_{max} . Однак, одержане внаслідок зазначених операцій співвідношення неможливо розв'язати відносно потенціалу.

Як видно з поляризаційних залежностей, зображених на рис. 3.14, максимальне значення струму приблизно відповідає величині потенціалу, за якого спостерігається максимум парціального струму стадії (3.33). У свою чергу, густина струму $i_{3.33}$ є функцією ступеня заповнення θ_1 (рівняння 3.43). Таким чином, потенціал максимуму поляризаційної кривої анодного розчинення цинку приблизно відповідає значенню, за якого досягається максимум залежності $\theta_1(E)$. За значень потенціалів біля потенціалу максимуму залежності $\theta_1(E)$ можна знехтувати третім членом у виразі (3.46). Тоді рівняння для функції $\theta_1(E)$ набуває вигляду

$$\theta_1(E) = K_{3.32} a_{\text{OH}^-} \frac{\exp\left(\frac{FE}{RT}\right)}{1 + K_{3.32} a_{\text{OH}^-} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) + K_{3.32} K_{3.35} a_{\text{OH}^-}^2 \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right)}. \quad (3.52)$$

Звідки з умов екстремуму отримано:

$$E_{\max} = -\frac{RT}{2F} \ln(K_{3,32} K_{3,35} a_{\text{OH}^-}^2). \quad (3.53)$$

або

$$E_{\max} = -\frac{RT}{2F} \ln K_{3,32} K_{3,35} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}, \quad (3.54)$$

$$E_{\max} = \frac{\Delta G_{\text{Zn(OH)}_2}}{2F} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}. \quad (3.55)$$

Тобто залежність E_{\max} від $\ln(a_{\text{OH}^-})$ є лінійною з нахилом $-RT/F$ і відрізком, що відсікається по осі ординат $\Delta G_{\text{Zn(OH)}_2}/2F$. Результати обробки експериментальних даних за рівнянням (3.55) наведено на рис. 3.17. Експериментально визначена величина нахилу (-32 ± 4) мВ близька до теоретичного значення. Розраховане значення $\Delta G_{\text{Zn(OH)}_2}$ становить $(-216,7 \pm 0,8)$ кДж/моль, що приблизно дорівнює величині, знайдений за допомогою апроксимаційних розрахунків поляризаційних кривих $(-223,5 \pm 0,7)$ кДж/моль).

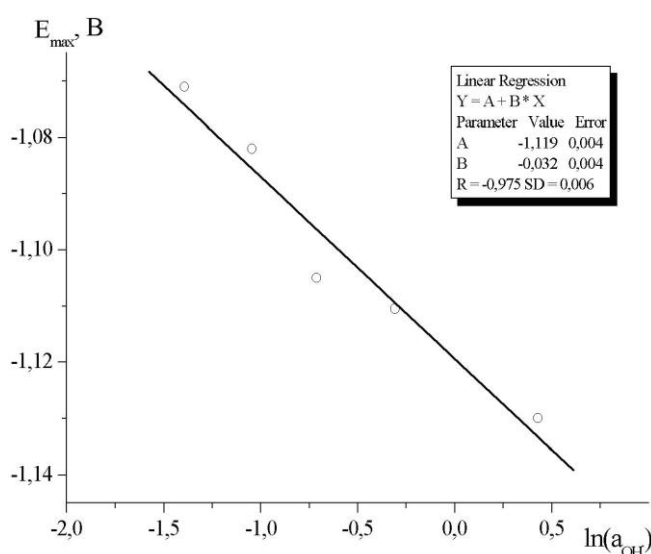


Рис. 3.17. Залежність потенціалу першого максимуму анодної поляризаційної кривої цинкового електрода від активності іонів гідроксиду в розчині

3.4 Кінетична модель анодних процесів на олов'яному електроді в лужних розчинах

Квазістаціонарні поляризаційні характеристики олов'яного електрода, одержані в розчинах NaOH різної концентрації, наведено на рис. 3.18. Більшість

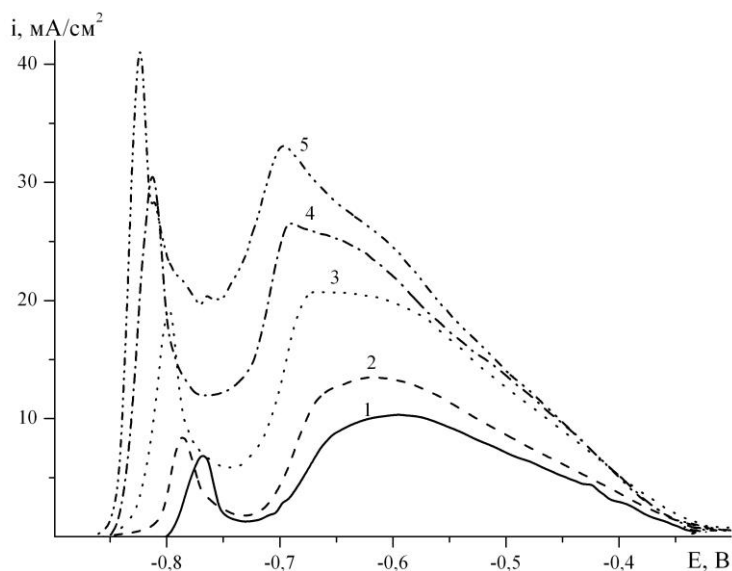
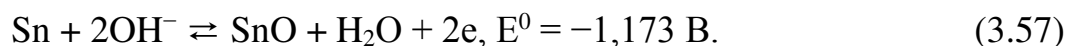
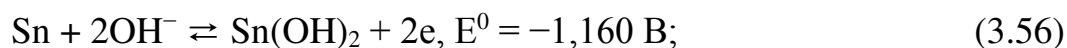
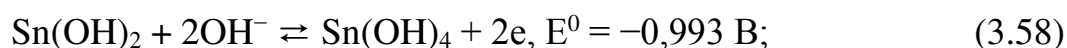


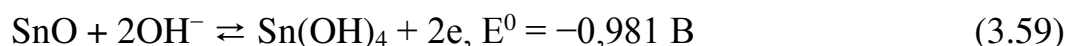
Рис. 3.18. Експериментальні поляризаційні криві олов'яного електрода в розчинах NaOH. Концентрація NaOH (моль/л): 1 – 0,2; 2– 0,3; 3 – 0,5; 4 – 0,6; 5 – 1,0

дослідників [159, 204–210], які аналізували анодну поведінку олов'яного електрода в лужних розчинах, вважають, що перший максимум поляризаційної залежності відповідає анодному окисненню металевого олова до $\text{Sn}(\text{OH})_2$ або SnO за реакціями:

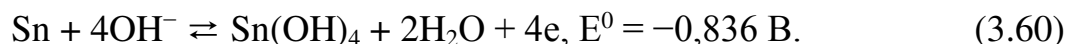


Другий максимум – подальшому окисненню сполук $\text{Sn}(\text{II})$ до $\text{Sn}(\text{OH})_4$:





або (і) безпосередньому перетворенню металевого олова до $\text{Sn}(4+)$.

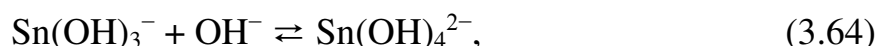
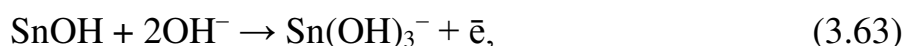
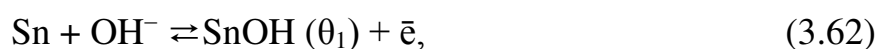


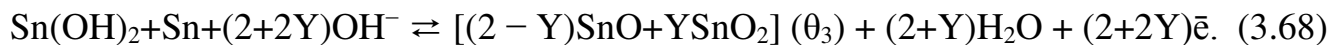
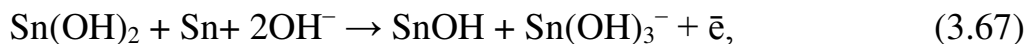
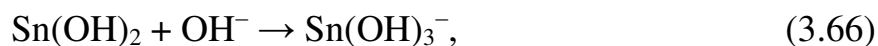
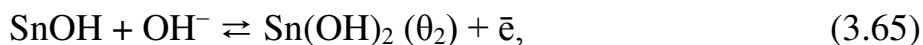
Таким чином, на поверхні олов'яного електрода утворюється шар станум(IV) гідроксиду. Приймаючи до уваги те, що найбільшою стійкістю до анодної поляризації характеризується гідратований оксид $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, припускається, що за подальшого збільшення потенціалу відбувається дегідратація Sn(OH)_4 з утворенням $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [159, 206, 208, 209]



Наявність на поверхні пасивованого олова сполуки SnO_2 підтверджено фізичними методами дослідження [209, 211, 212].

Формулюючи кінетичну схему анодного розчинення і пасивації олова в лужних розчинах виходили з того, що під час анодної поляризації термодинамічно можливими реакціями, що перебігають на електродній поверхні, є анодне розчинення з утворенням іонів Sn(OH)_4^{2-} , а також формування на поверхні оксидних сполук Sn(II) , а саме Sn(OH)_2 , SnO . Оксидні сполуки Sn(II) , формуючись на поверхні електрода, по-перше, гальмують процес анодного розчинення олова за рахунок блокування активних ділянок електрода, а, по-друге, – здатні до подальшого окиснення з утворенням Sn(OH)_4 або SnO_2 . Запропонована кінетична схема складається зі стадій:





На підставі запропонованої кінетичної схеми олов'яного електрода математичним аналізом одержано вираз для сумарного струму, що тече через олов'яний електрод (за $Y = 1$)

$$i = \text{FK}_{3.62} a_{\text{OH}^-} \frac{2k_{3.63} \exp\left(\frac{FE(1+\beta_{3.63})}{RT}\right) + 2k_{3.66} K_{3.65} \exp\left(2F\frac{E}{RT}\right) + 3k_{3.67} K_{3.65} a_{\text{OH}^-} \exp\left(\frac{FE(2+\beta_{3.67})}{RT}\right)}{Q}. \quad (3.69)$$

$$Q = 1 + K_{3.62} a_{\text{OH}^-} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) + K_{3.62} K_{3.65} a_{\text{OH}^-}^2 \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) + K_{3.62} K_{3.65} K_{3.68} a_{\text{OH}^-}^6 \exp\left(\frac{6FE}{RT}\right).$$

На рис. 3.19 наведено розрахункові криві. Теоретичні криві, як і експериментальні, мають два максимуми, положення яких по осі потенціалів приблизно збігається з експериментальними значеннями.

Значення термодинамічних і кінетичних параметрів, одержаних обробкою експериментальних даних для розчинів NaOH з концентрацією в діапазоні від 0,2 до 1,0 моль/л, наведено в табл. 3.4. Розраховані величини K_i , k_i і β_i не залежать від концентрації лугу.

Для олов'яного електрода також спостерігається кореляція між обчисленим і довідковим значеннями енергії Гіббса для стадії утворення Sn(OH)_2 . Так, величина $\Delta G_{\text{Sn(OH)}_2}$, визначена з добутку $K_{3.62} K_{3.65}$, дорівнює (-164 ± 4) кДж/моль, тоді як довідкове значення становить -178 кДж/моль [199].

Обчислене значення константи $\lg K_{3.68}$ дорівнює 45,0. Стандартна величина $\lg K_{3.68}^0$, розрахована з довідкових даних за $Y = 1$, становить 19,9. За $Y = 2$ розрахунок дає $\lg K_{3.68} = 98,1$. Збіг між довідковою і експериментальною величинами спостерігається, якщо $Y = 1,32$. Таке узгодження розрахунку та

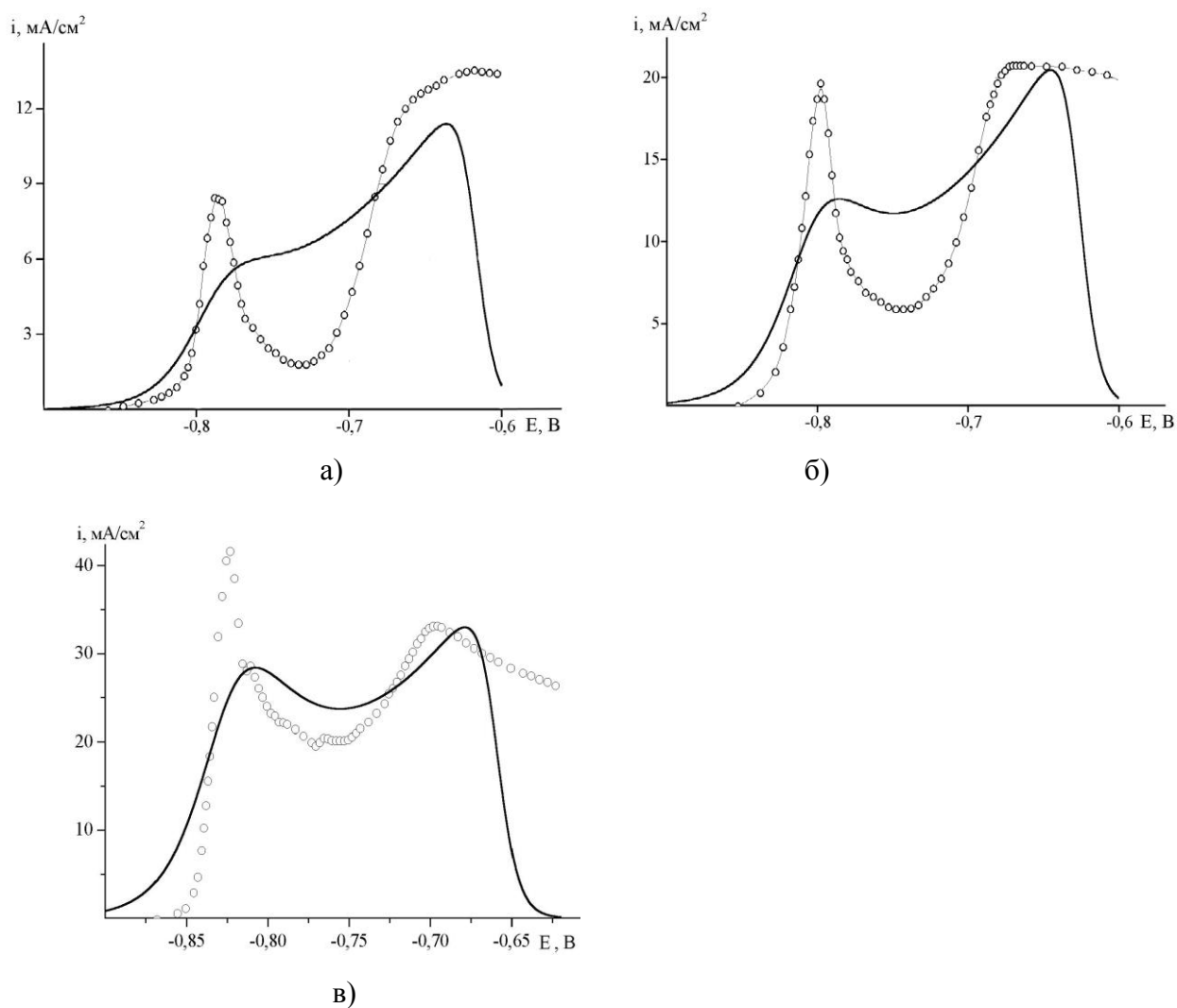


Рис. 3.19. Поляризаційні залежності Sn в розчинах NaOH з концентрацією, моль/л:
а) 0,34; б) 0,50; в) 1,0. Точки – експеримент; лінія – розрахунок

Таблиця 3.4

Розраховані термодинамічні характеристики K_i і кінетичні параметри k_i , β_i анодного розчинення і пасивації олов'яного електрода в розчинах луку

Параметр	Концентрація NaOH, моль/л					Середнє значення
	0,24	0,34	0,50	0,65	1,00	
$\lg K_{3.62}$	7,9	8,8	8,3	8,4	8,3	$8,3 \pm 0,4$
$\lg K_{3.65}$	20,7	20,7	20,3	20,5	20,1	$20,5 \pm 0,3$
$\lg K_{3.68}$	45,0	45,0	45,0	45,0	45,4	$45,1 \pm 0,2$
$\lg k_{3.63} (\text{см}^4 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$	9,3	9,2	9,0	8,9	9,9	$9,3 \pm 0,5$
$\lg k_{3.67} (\text{см}^4 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$	2,2	2,0	2,1	2,5	2,5	$2,1 \pm 0,5$
$\beta_{3.63}$	0,23	0,23	0,23	0,21	0,33	$0,25 \pm 0,06$
$\beta_{3.67}$	0,20	0,20	0,21	0,25	0,21	$0,21 \pm 0,03$

експерименту відповідає ситуації, коли на ділянці вторинної пасивації на електроді формується шар оксидів олова нестехіометричного складу. Другим поясненням може бути часткова дегідратація гідроксидів олова.

Розраховані парціальні залежності швидкістьвизначальних стадій $i_{3.63}(E)$, $i_{3.66}(E)$, $i_{3.67}(E)$ наведено на рис. 3.20. Дані рис. 3.20 свідчать про те, що основний внесок у загальний струм у всьому досліджуваному інтервалі потенціалів належить стадіям (3.63) і (3.67). Внесок стадії хімічного розчинення 3.66 в загальний струм є дуже незначним: максимальна швидкість цієї стадії, виражена в електричних одиницях, дорівнює $0,2 \text{ mA/cm}^2$, що не перевищує 1% від загального струму.

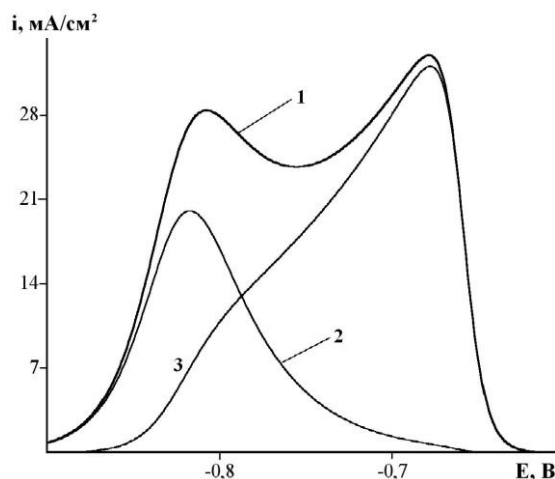


Рис. 3.20. Розкладення сумарної поляризаційної кривої (1) на парціальні криві для кінетично визначальних стадій. 2 – парціальний струм стадії (3.63); 3 – парціальний струм стадії (3.67)

3.4.1 Залежність потенціалу першого максимуму анодної i , E -кривої олова від концентрації лугу

З результатів аналізу кінетичної моделі анодного розчинення олова випливає, що перший максимум сумарної поляризаційної кривої в першому наближенні відповідає умовам максимального парціального струму стадії (3.63), який описується рівнянням

$$i_{3.63} = \frac{2Fk_{3.63}K_{3.62}a_{\text{OH}^-}^3 \exp\left[\frac{(1+\beta_{3.63})FE}{RT}\right]}{Q(E)}, \quad (3.70)$$

$$Q(E) = 1 + K_{3.62}a_{\text{OH}^-} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) + K_{3.62}K_{3.65}a_{\text{OH}^-}^2 \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) + K_{3.62}K_{3.65}K_{3.68}a_{\text{OH}^-}^{(4+2Y)} \exp\left(\frac{(4+2Y)FE}{RT}\right)$$

Для одержання зв'язку між максимальним значенням $i_{3.63}$ й активністю a_{OH^-} вираз (3.70) продиференційовано за E і одержану похідну прирівняно до нуля. Після знехтування деякими з доданків одержаного таким чином рівняння як величинами другого порядку малості одержано вираз для потенціалу максимуму

$$E_{\text{max}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{-(1+\beta_{3.63})}{K_{3.62}K_{3.65}(\beta_{3.63}-1)} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}. \quad (3.71)$$

Рівняння (3.71) подібне до відповідного виразу, одержаного для цинку (3.54).

Експериментальні дані описуються прямою лінією в координатах $E_{\text{max}} - \ln a_{\text{OH}^-}$ (рис. 3.21). Визначений нахил експериментальної прямої становить (-28 ± 2) мВ,

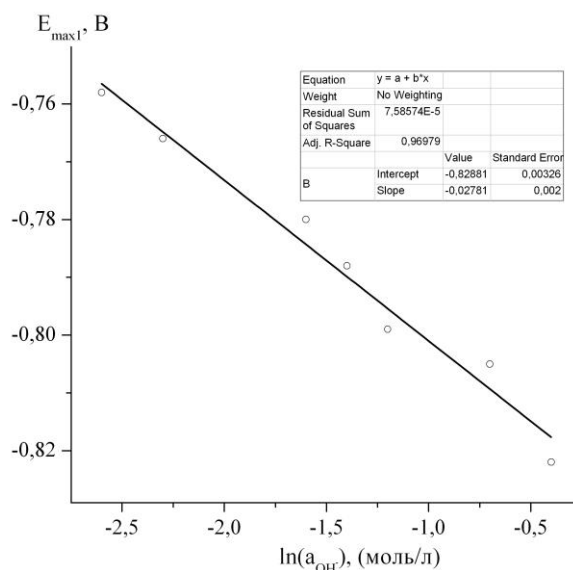
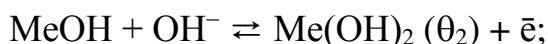


Рис. 3.21. Залежність потенціалу першого максимуму поляризаційної кривої олова від активності іонів гідроксиду

що узгоджується з теоретичним значенням. Величина $\Delta G_{\text{Sn}(\text{OH})_2}$, одержана з відрізка, який відсікає пряма $E_{\text{max}} - \ln a_{\text{OH}^-}$ на осі ординат, дорівнює $(-161,2 \pm 0,9)$ кДж/моль, що корелює з величиною, знайденою апроксимацією експериментальних і, Е-кривих (-164 ± 4) кДж/моль).

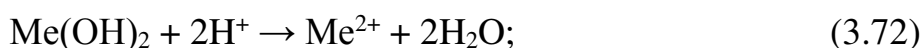
3.5 Узагальнення механізмів анодних процесів на нікелі, цинку й олові

З аналізу кінетичних схем анодного розчинення і пасивації Zn, Sn і Ni можна зробити висновок, що незалежно від природи металу і середовища анодні процеси за участю зазначених металів можна описати схожим набором електрохімічних і хімічних стадій, а саме: стадіями утворення оксигеновмісних адсорбованих сполук

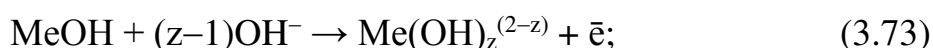


Під час кінетичного опису анодної поведінки металів вважалось, що ці стадії є квазірівноважними.

Поверхневі оксигеновмісні сполуки інгібують процес анодного розчинення металів за рахунок блокування активних центрів, а також здатні до хімічного:



і електрохімічного розчинення:



Також не виключене безпосереднє анодне розчинення металевої поверхні



Залежно від природи металу і середовища та чи інша стадія може бути виявлена більшою або меншою мірою або бути зовсім відсутньою (рис. 3.22). Так, вклад стадії (3.74) у сумарний струм під час анодної поляризації Zn найменший порівняно з Sn і Ni. Також для цинку характерна наявність у лужних розчинах значно вираженої стадії хімічного розчинення $\text{Zn}(\text{OH})_2$, що призводить до нівелювання другого максимуму струму на їх анодних i, E -кривих, на протипагу кривим, отриманим на олові в лужних розчинах і на нікелі в кислих розчинах.

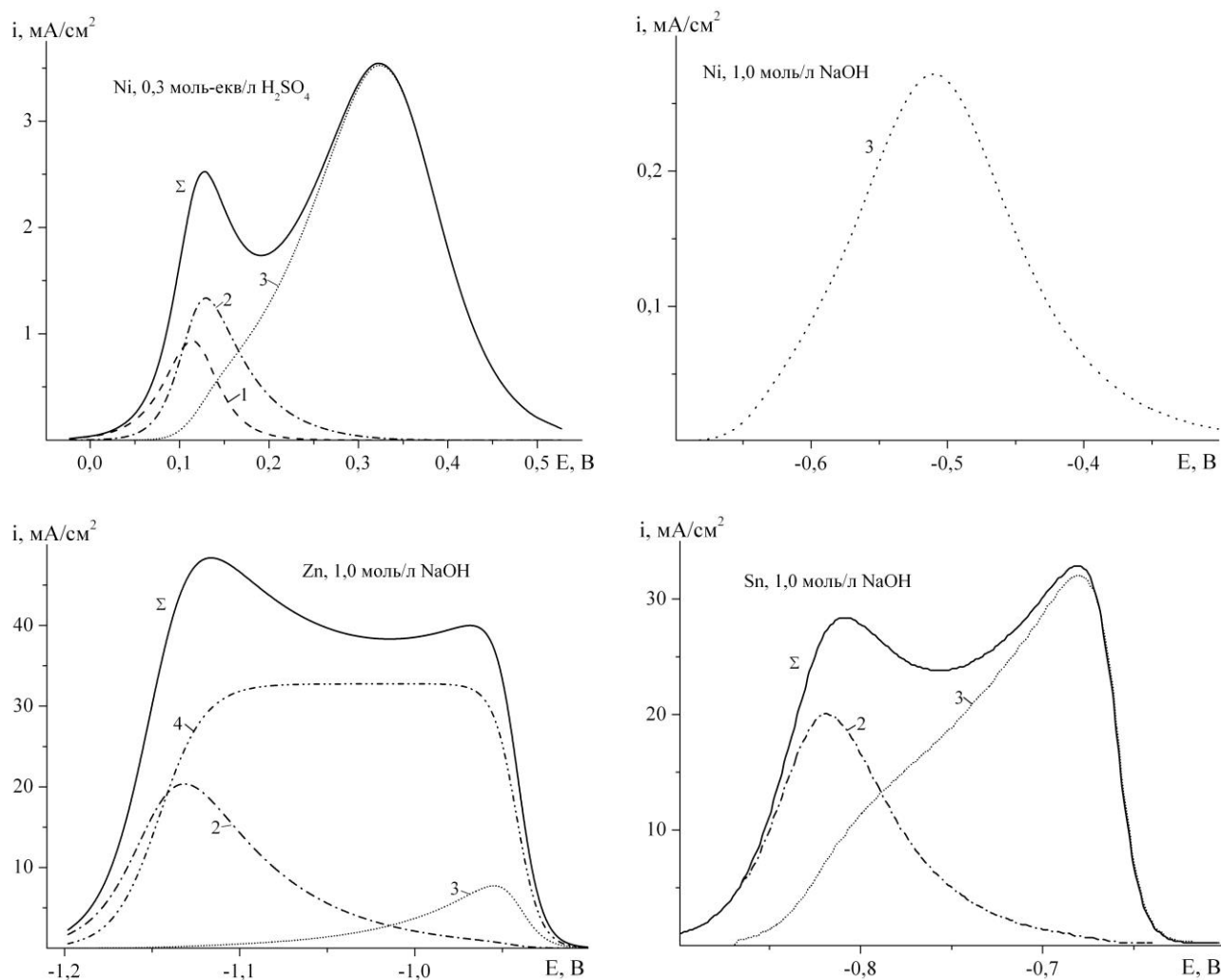


Рис. 3.22. Модельні анодні поляризаційні залежності металів. Парціальні струми стадій: 3.75 (1); 3.73 (2); 3.74 (3); 3.72' (4)

Оскільки кінетика перебігу анодних процесів на металах і сплавах визначається величиною електродного потенціалу, то треба очікувати, що і в ході зворотної катодної поляризації будуть спостерігатися ті самі електродні процеси, що і в ході початкової анодної поляризації. Звісно, за умови, що зміни, які відбулися з електродною поверхнею і з приелектродним шаром під час анодної поляризації не перешкоджають перебігу процесів.

Циклічну вольтамперну характеристику цинкового електрода наведено на рис. 3.23. Згідно з характером зміни струму під час зворотної катодної поляризації, можна зробити висновок, що на електроді перебігає як мінімум три швидкістьвизначальні стадії. Величини потенціалів характеристичних точок катодної гілки і, E-кривої збігаються з відповідними величинами потенціалів на анодній гілці, що свідчить про аналогічність процесів, які відбуваються на електроді. Зміни, що відбулися з електродною поверхнею і приелектродним шаром під час анодної поляризації привели до перерозподілу вкладів швидкістьвизначальних стадій у загальний струм процесу. У результаті цього стадія (3.33) у ході катодної поляризації є більш виявленою, ніж у ході первинної анодної поляризації.

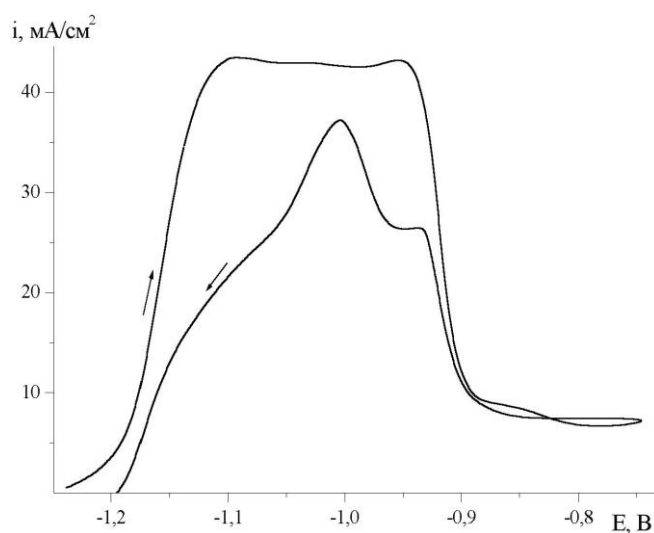
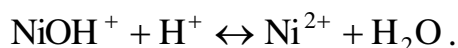
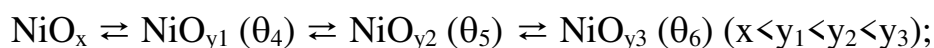
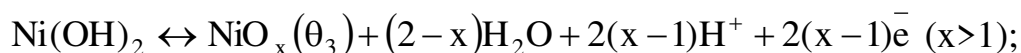
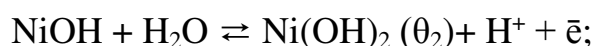


Рис. 3.23. Циклічна вольтамперограма цинкового електрода в 1,0 моль/л розчині NaOH

На підставі результатів, викладених у розділі, зроблено такі основні висновки.

Запропоновано кінетичну схему анодного розчинення нікелю в сульфатнокислих розчинах, яка складається зі стадій:



Сформульовано математичну модель, на підставі якої визначені термодинамічні і кінетичні параметри анодного розчинення нікелевого електрода. Показана кореляція між теоретичними й експериментальними анодними поляризаційними характеристиками.

Показано, що застосований у роботі формально-кінетичний підхід до опису анодних процесів на металах дозволяє адекватно відтворити поляризаційну криву металу на ділянках активного розчинення (AR), перехідній (TR) і передпасивній (PPR). Остаточний перехід металу до пасивного стану не можна описати лише зі застосуванням формально-кінетичного підходу, оскільки на цій ділянці потенціалів зростає вклад процесів, які під час моделювання не розглядаються (фазоутворення, масоперенесення тощо).

Природа оксигеновмісних сполук нікелю й механізм їх формування в діапазоні потенціалів ділянок анодної поляризаційної кривої AR, TR і PPR не залежать від кислотності середовища. Від рН розчинів може залежати склад

сполук, які забезпечують остаточний перехід нікелю до пасивного стану. Також від кислотності середовища залежить домінуюча форма іонів металу в розчині, зміна якої може привести до зміни кінетики переходу металу до розчину. Зазначене дозволило на підставі кінетичної схеми анодного розчинення нікелю в кислих розчинах змодельювати його анодне розчинення в лужних розчинах.

Запропоновано узагальнену кінетичну схему анодних процесів на цинку й олові в лужних розчинах, згідно з якою на їх поверхні послідовно формуються адсорбовані оксигеновмісні сполуки: MeOH , $\text{Me}(\text{OH})_2$, $\text{MeO} + \text{MeO}_2$. Анодне розчинення металів відбувається через електрохімічне й хімічне розчинення MeOH і $\text{Me}(\text{OH})_2$. Сформульовано математичні моделі, на підставі яких знайдені термодинамічні і кінетичні параметри процесів анодного розчинення Zn й Sn .

Відповідність кінетичних схем анодним процесам на цинку, олові і нікелі підтверджена: близькістю між розрахованими і довідковими термодинамічними параметрами стадій; незалежністю розрахованих констант K_i , k_i , β_i від pH розчинів; відповідністю між залежностями характерних точок i , E -кривих від pH розчинів для теоретичних і експериментальних кривих.

З аналізу кінетичних схем анодного розчинення і пасивації Zn , Sn і Ni можна зробити висновок, що незалежно від природи металу і середовища анодні процеси за участю зазначених металів можна описати схожим набором електрохімічних і хімічних стадій, а саме: стадіями утворення оксигеновмісних адсорбованих сполук ($\text{Me}(\text{OH})_x$ і MeO_y) та їх хімічного й електрохімічного розчинення. Також не виключене безпосереднє анодне розчинення металу. Залежно від природи металу і середовища та чи інша стадія може бути виявлена більшою або меншою мірою або бути зовсім відсутньою. Так, вклад стадії $\text{Me}(\text{OH})_2 + \text{Me} + (z-1)\text{OH}^- \rightarrow \text{MeOH} + \text{Me}(\text{OH})_z^{-(z-2)} + \bar{e}$ у сумарний струм під час анодної поляризації Zn найменший порівняно з Sn і Ni . Також для цинку характерна наявність у лужних розчинах значно вираженої стадії хімічного розчинення $\text{Zn}(\text{OH})_2$, що призводить до нівелювання другого максимуму струму на їх анодних i , E -кривих, на противагу кривим, отриманим на Sn в лужних розчинах і на Ni в кислих розчинах.

Результати цього розділу опубліковані в роботах [213–221].

РОЗДІЛ 4

ПОЧАТКОВІ СТАДІЇ АНОДНИХ ПРОЦЕСІВ НА ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ СПЛАВАХ ЦИНКУ

4.1 Анодні процеси на твердих розчинах на основі цинку

Твердий розчин є гомогенним кристалічним утворенням, яке складається з атомів різного сорту, що сформували загальну кристалічну решітку [222]. Кристалічна решітка твердого розчину збіжна з кристалічною решіткою основного металу (розчинника), хоча і має спотворення, ступінь яких зростає зі збільшенням концентрації розчиненого металу. Властивості твердого розчину змінюються відносно властивостей основного металу пропорційно атомній частці розчиненого компонента.

4.1.1 Моделювання анодного розчинення сплавів, які утворюють безперервний ряд твердих розчинів

Для сплавів, що утворюють безперервний ряд твердих розчинів, характерна монотонна зміна їх електрохімічних властивостей зі складом, а кожний сплав у цьому ряду може розглядатися як індивідуальна фаза [223]. Проаналізуємо зміну електрохімічних властивостей сплавів, компоненти яких утворюють безперервний ряд твердих розчинів, за умови, що анодна поведінка сплавів визначається лише анодною поведінкою більш електровід'ємного компонента.

Формування твердих розчинів й інтерметалідів приводить до зниження парціальних вільних енергій Гіббса компонентів сплавів. Якщо сплав вважати ідеальним, то парціальна відносна молярна вільна енергія j -го компонента за $p, T = \text{const}$ пов'язана з електричною роботою співвідношенням [223]

$$G_j^M = \bar{G}_j - G_j^0 = RT \ln(N_j) = -n_j F E_j^M, \quad (4.1)$$

де \bar{G}_j – парціальна молярна вільна енергія для компонента в сплаві;

G_j^0 – молярна вільна енергія для чистого компонента;

N_j – молярна (атомна) частка j -го компонента сплаву;

$E_j^M = \bar{E}_j - E_j^0$ – різниця між рівноважним парціальним електродним потенціалом j -го компонента в сплаві (\bar{E}_j) і рівноважним стандартним потенціалом чистого j -го компонента (E_j^0).

З рівняння (4.1) випливає

$$E_j^M = -\frac{RT}{n_j F} \ln(N_j). \quad (4.2)$$

Оскільки атомна частка $N_j < 1$, то $E_j^M > 0$, тобто парціальні потенціали компонентів сплаву завжди мають більш додатні значення, ніж відповідні потенціали для індивідуальних металів. Це означає, що окиснення металів зі сплавів буде починатися за більш додатних потенціалів. Співвідношення (4.2) означає також, що величина зміни парціальних потенціалів залежить від концентрації компонентів у сплавах.

У процесі анодної поляризації сплавів відбувається переважне розчинення більш електронегативного компонента, внаслідок чого співвідношення компонентів у поверхневому шарі постійно змінюється й залежить від величини потенціалу електрода. Тому здійснюючи математичне моделювання анодної поведінки сплавів необхідно враховувати зміну атомної частки компонентів N_j з електродним потенціалом. Також необхідно враховувати й те, що величина анодного струму, обумовленого анодними процесами за участю j -го компонента, залежить від N_j . Для спрощення поставленої задачі в моделі постулюється:

1) атомна частка цинку змінюється з потенціалом за лінійним законом:
 $N_{Zn} = N_{Zn}^0 - b\eta$, (N_{Zn}^0 – вихідна атомна частка цинку в сплаві; η – поляризація;
 b – коефіцієнт, величина якого залежить від природи легуючої домішки);

2) густина струму прямо пропорційна N_{Zn} .

У ході анодної поляризації сплавів цинку з металами родини Феруму можливе анодне розчинення і пасивація легуючих компонентів. Стандартні потенціали електродних реакцій компонентів сплавів у лужному середовищі дорівнюють [224]:



Виконано експерименти, в ході яких електролітичні сплави Zn-(0,27–9,4)% Fe витримували в лужних розчинах за потенціалів у діапазоні від стаціонарного значення до $-0,5 \text{ В}$ до тих пір, поки анодний струм не знижувався практично до нуля. Після чого в цих покриттях визначено концентрації заліза і цинку. Виявлено, що вміст заліза в сплавах, незалежно від потенціалу витримки, не змінюється порівняно з вихідним вмістом, а кількість цинку зменшується на 60–90%. Тобто під час анодної поляризації сплавів у зазначеному інтервалі потенціалів у розчин переходить тільки цинк. Однак, у ході анодної поляризації сплавів можливе утворення пасивуючих плівок, до складу яких входять оксигеновмісні сполуки Fe, Co або Ni.

У подальшому моделюючи анодне розчинення твердих розчинів і інтерметалічних фаз сплавів на основі цинку враховували лише анодне розчинення і пасивацію цинку. Також вважали, що селективне розчинення цинку зі сплавів не супроводжується утворенням нових фаз.

З урахуванням вищесказаного одержано модифіковане рівняння сумарної поляризаційної кривої, яке описує анодну поведінку твердого розчину на основі цинку

$$i_{\text{спл.}} = f(i_{\text{спл.}}^{Zn}, E_{\text{спл.}}^{Zn}), \quad (4.3)$$

$$\text{де } i_{\text{спл.}}^{\text{Zn}} = i_{\text{Zn}}(E_{\text{Zn}}) \cdot N_{\text{Zn}};$$

$$E_{\text{спл.}}^{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}} - E_{\text{Zn}}^{\text{M}};$$

$i_{\text{Zn}}(E_{\text{Zn}})$ – рівняння анодної поляризаційної кривої цинку (3.39).

Теоретичні i , E -криві цинку і Zn-A сплавів¹ (де А – корозійностійкий метал) наведено на рис. 4.1. Таким чином, згідно з моделюванням, уведення до цинкової матриці додаткового компонента, в разі утворення твердих розчинів заміщення η -типу, приведе до зниження анодних струмів. Ступінь вказаного впливу зростає з підвищенням вмісту легуючого металу і зі збільшенням електродного потенціалу. Також буде спостерігатися зсув потенціалів корозії, пасивації і повної пасивації в позитивному напрямі.

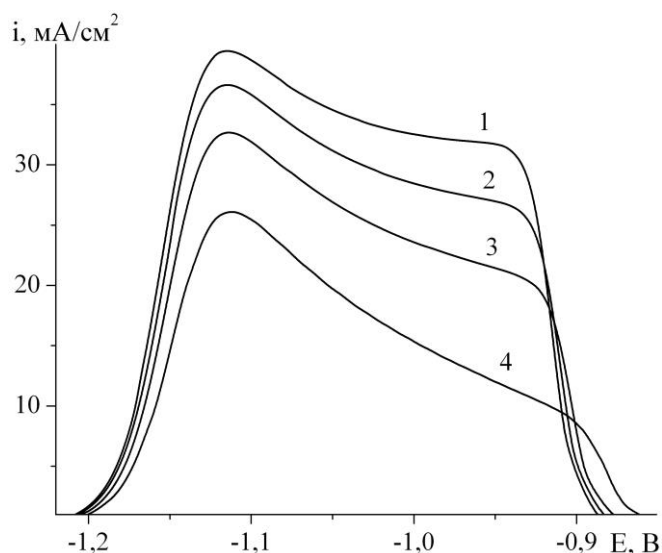


Рис. 4.1. Модельні поляризаційні залежності сплавів Zn-A за умови утворення безперервного ряду твердих розчинів типу η : Zn (1); Zn-1% A (2); Zn-5% A (3); Zn-10% A (4)

Примітка. Під час розрахунків поляризаційних залежностей використовували значення K_i і k_i табл. 3.3 за $C_{\text{NaOH}} = 1,0$ моль/л; $\beta_i = 0,5$.

4.1.2 Анодні поляризаційні характеристики реальних сплавів цинку

Згідно з літературними даними (див. розд. 1.2.1), гальванічні сплави цинку з металами родини Феруму за незначних концентрацій легуючого компонента, зазвичай, складаються з η -фази. Нами електролітично одержані сплави Zn-0,27% Fe, Zn-($\leq 0,26\%$) Co і Zn-($\leq 1,0\%$) Ni.

Дифрактограми покриттів з цинку і його низьколегованих сплавів наведено на рис. 4.2–4.5. На дифрактограмі цинкового осаду ідентифіковано практично всі лінії, характерні для цинку в наданому діапазоні кутів. На дифрактограмах

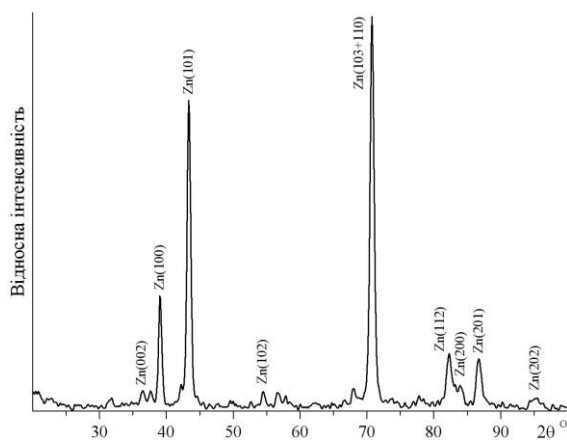


Рис. 4.2. Дифрактограма гальванічного Zn покриття

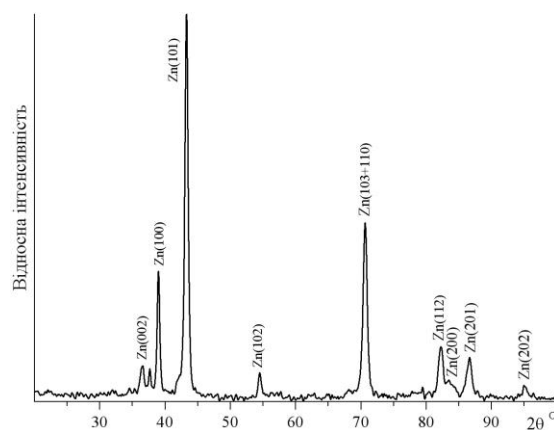


Рис. 4.3. Дифрактограма гальванічного покриття Zn-0,27% Fe

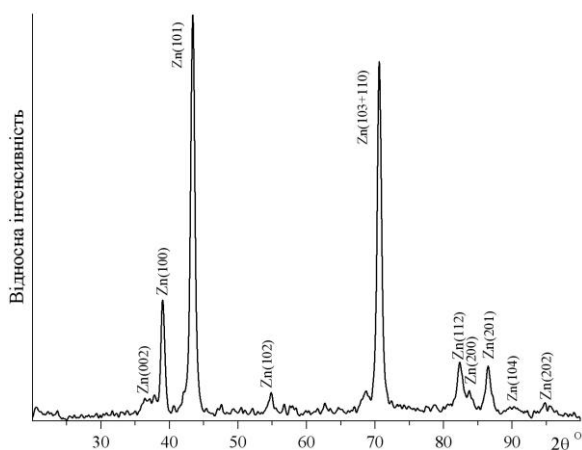


Рис. 4.4. Дифрактограма гальванічного покриття Zn-0,16% Co

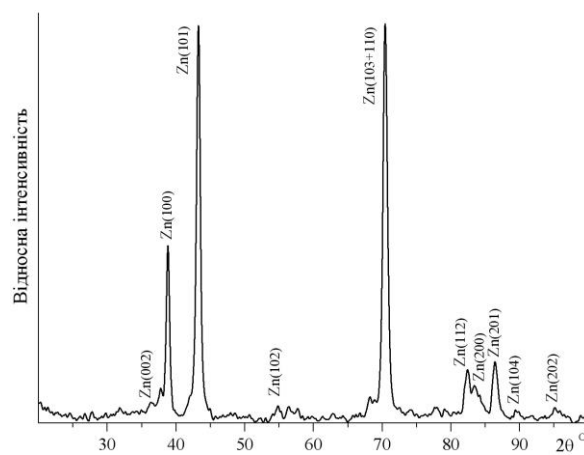


Рис. 4.5. Дифрактограма гальванічного покриття Zn-1,0% Ni

сплавів виявлено ті самі дифракційні максимуми, що і на дифрактограмі цинку. Відмінності в інтенсивностях піків на дифрактограмах покриттів пояснюються відмінностями їх структурних характеристик. Зокрема, відмінностями в текстурі покриттів [225].

У разі утворення твердих розчинів заміщення параметри кристалічної решітки сплавів повинні відрізнятися від параметрів кристалічної решітки чистого цинку. Так, згідно з літературними даними (розд. 1.2.1), у результаті утворення η -фази цинку з металами родини Феруму спостерігається збільшення параметра гексагональної кристалічної решітки a і зменшення параметра c . До того ж величина c/a зменшується і наближається до величини, характерної для гексагональної щільно упакованої решітки (1,633). Цей ефект, зазвичай, пояснюється тим, що атоми Fe, Co і Ni мають менший розмір, ніж атоми Zn.

Аналогічні зміни параметрів кристалічної решітки спостерігаються для сплавів Zn-0,16% Co і Zn-1,0% Ni (табл. 4.1). Таким чином, можна зробити висновок, що ці сплави складаються з η -фази. Величини параметрів кристалічної решітки сплаву Zn-0,27% Fe не відрізняються від параметрів кристалічної решітки цинкового покриття. Тобто не можна стверджувати, що цинк і залізо утворюють твердий розчин. Сплав Zn-0,27% Fe є гетерогенним, і він складається з фази чистого Zn і ферумвмісної фази (або фаз).

Таблиця 4.1

Параметри кристалічної решітки цинку, одержані з рентгеноструктурного аналізу електролітичних осадів цинку і його сплавів

Склад покриття	a , Å	c , Å	c/a
Zn	2,67	4,92	1,85
Zn-0,27% Fe	2,67	4,92	1,85
Zn-0,16% Co	2,67	4,86	1,82
Zn-1,0% Ni	2,68	4,85	1,81

Поляризаційні характеристики сплавів Zn-Co і Zn-Ni, а також цинку в 1,0 моль/л розчині NaOH наведено на рис. 4.6. Хід анодних поляризаційних

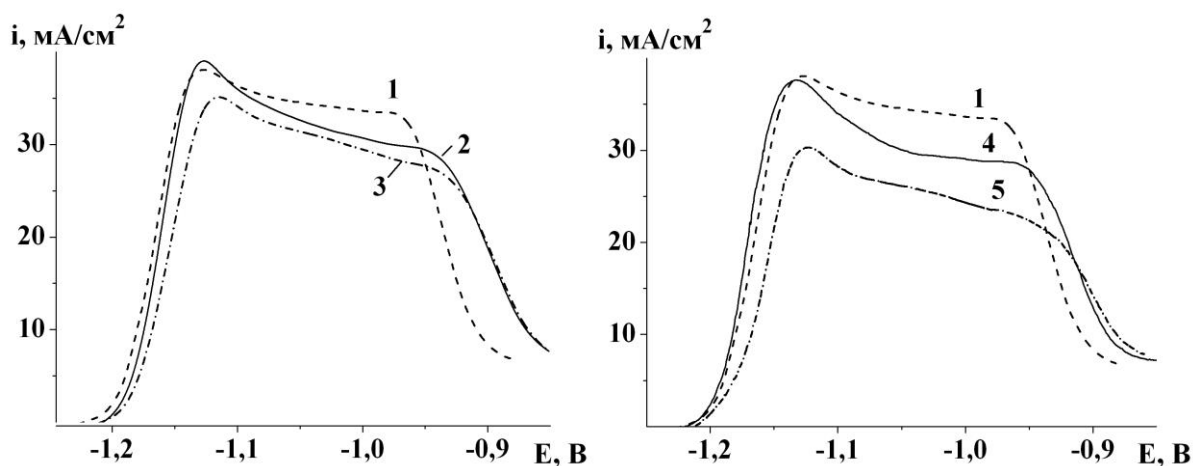


Рис. 4.6. Поляризаційні залежності електролітичних покриттів з Zn (1) і зі сплавів: Zn-0,16% Co (2); Zn-0,26% Co (3); Zn-0,39% Ni (4); Zn-1,0% Ni (5) у 1,0 моль/л розчині NaOH

кривих η -фази загалом збіжний з ходом кривої цинку. Відмінність у ході анодних поляризаційних кривих сплавів порівняно з кривими цинкового покриття полягає, зазвичай, в зменшенні анодних струмів. До того ж ступінь указанного впливу зростає з підвищенням вмісту легуючого металу і з підвищенням електродного потенціалу. Ефект легування виявляє себе також і через зміну величин потенціалів пасивації і повної пасивації: зазвичай, з підвищенням вмісту легуючого компонента спостерігається їх зсув у позитивному напрямі. Зіставлення експериментальних і розрахованих за рівнянням (4.3) i , E-кривих сплавів, які складаються з η -фази, наведено на рис. 4.7.

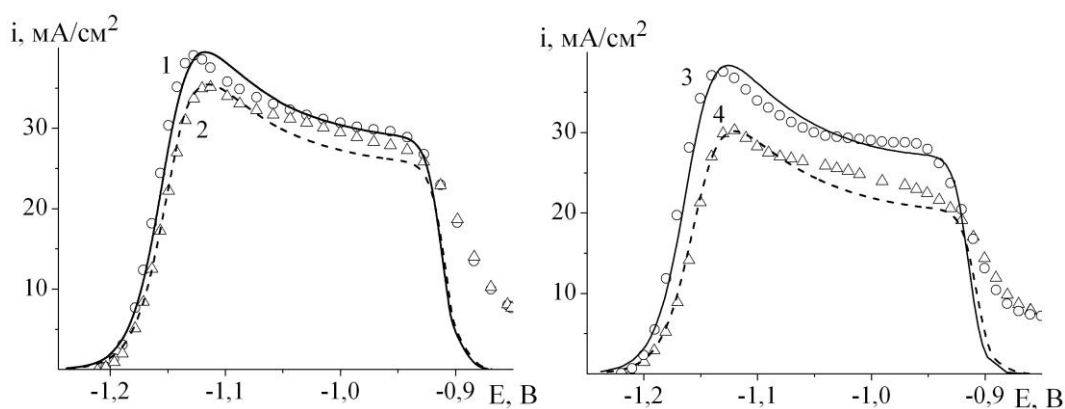


Рис. 4.7. Поляризаційні залежності сплавів: Zn-0,16% Co (1); Zn-0,26% Co (2); Zn-0,39% Ni (3); Zn-1,0% Ni (4) в 1,0 моль/л розчині NaOH. Точки – експеримент; лінія – розрахунок

Зазначимо, що в разі утворення механічної суміші вплив легуючої домішки на анодну поведінку цинку відрізняється від впливу, який спостерігається в разі утворення η -фази. Як видно з рис. 4.8, для сплаву Zn-0,27% Fe, який ідентифіковано як механічну суміш фази цинку й ферумвмісної фази, не спостерігається характерне для η -фази розширення анодної i , E-кривої. Потенціал повної пасивації цього сплаву практично збігається з відповідним потенціалом цинку. Для гетерогенного Zn-0,27% Fe сплаву характерне зменшення вкладу стадії (3.37) у сумарний струм (див. розд. 3.3).

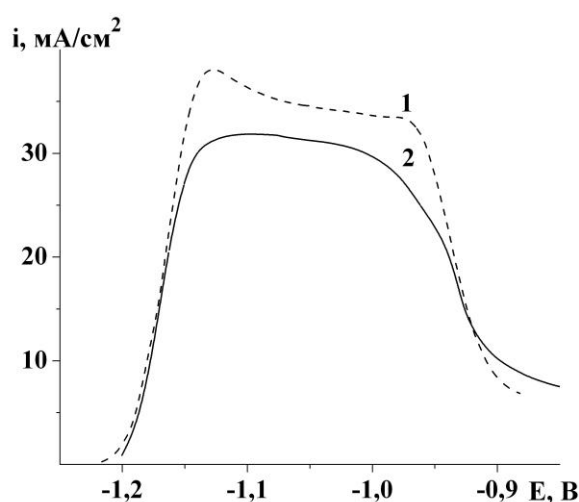


Рис. 4.8. Анодні поляризаційні залежності електролітичних покриттів з цинку (1) і зі сплаву Zn-0,27% Fe (2) в 1,0 моль/л розчині NaOH

Таким чином, запропонована математична модель дозволила пояснити явища, які спостерігаються експериментально, а саме: зсув стаціонарного потенціалу й потенціалів пасивації в позитивному напрямі; збільшення різниці між потенціалами повної пасивації сплавів і цинку порівняно з різницею між їх стаціонарними потенціалами; зниження величин анодних струмів з підвищенням вмісту легуючого компонента в сплавах і з електродним потенціалом.

Ще одним поясненням суттєвішої різниці між потенціалами повної пасивації η -фази і чистого цинкового покриття, ніж різниця між їх стаціонарними потенціалами, крім селективного розчинення цинку, може бути таке. Електролітичні тверді розчини хімічно і структурно неоднорідні за мікрорельєфом і товщиною покриття. Так, локальний хімічний склад

електролітичних сплавів може значно відрізнятись на мікровиступах і мікропоглибленнях від усередненого по поверхні складу покриття, що і приводить до розмиття анодних i, E -кривих.

Зазначимо, що зниження величин струмів анодного розчинення цинку в разі утворення твердих розчинів не є пропорційним до відсоткового атомного вмісту легуючого компонента в них. Зазвичай, це зниження більш суттєве за очікуване. Гальмування анодного розчинення цинку пояснюється ущільненням кристалічної решітки цинку внаслідок заміни в ній атомів цинку на атоми одного з металів родини Феруму.

4.2 Вплив структурних характеристик гальванічних сплавів цинку на їх анодні поляризаційні характеристики

Окрім фазового складу на електрохімічні властивості електролітичних покриттів сплавами можуть впливати й інші структурні характеристики: текстура, величина, форма й дефекти кристалітів; особливості границь зерен; кристалографічна морфологія поверхні тощо.

Практично в усіх роботах, де зроблено спробу визначити взаємозв'язок між корозійними та електрохімічними властивостями й структурою гальванічних сплавів, розглядаються сплави, які розрізнялись між собою кількома структурними характеристиками, а також вмістом компонентів. Тому зроблені висновки щодо визначального впливу певної 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 електроосадженням одержати сплави з наперед запланованою сукупністю структурних характеристик. Тим більше, 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 анодні поляризаційні характеристики досліджувався на низьколегованих Zn-Ni покриттях (1,1% Ni). Ці сплави, зазвичай, складаються з η-фази (див. табл. А.1–А.3). Зі збільшенням концентрації легуючого компонента зростає ймовірність одержання сплавів, які додатково містять інтерметалічні сполуки або фазу нікелю.

Для електроосадження сплавів з відмінними структурними характеристиками використано цинкатні електроліти, які відрізнялись між собою лігандним складом (табл. 4.2). Під час розробки електролітів за основу взято електроліти, запропоновані в роботах [9, 62, 144].

Таблиця 4.2

Склад цинкатних електролітів для осадження сплавів Zn-1,1% Ni

№	Склад цинкатного розчину	Концентрація NiSO ₄ ·7H ₂ O	Склад основних лігандів	Склад додаткових лігандів
1	ZnO – 30 г/л; NaOH – 100 г/л; ЛВ-4584 – 2 мл/л	0,97 г/л	ТЕА – 50 мл/л	–
2	Те саме	0,90 г/л	Те саме	АОК – 10 г/л
3	ZnO – 20 г/л; NaOH – 100 г/л; ЛВ-4584 – 2 мл/л	4,00 г/л	Сегнетова сіль – 30 г/л	ПЕПА – 1 мл/л
4	Те саме	Те саме	Трилон Б – 10 г/л	ПЕПА – 4 мл/л
5	Те саме	7,10 г/л	Те саме	Етилендіамін – 10 г/л

Дифрактограми електролітичних покриттів з цинку і з цинк-нікелевих сплавів наведено на рис. 4.9. На дифрактограмах сплавів (рис. 4.9б) наявні ті самі дифракційні максимуми, що і на дифрактограмах цинкового покриття (рис. 4.9а), крім максимумів (00.2) і (10.2).

Параметри кристалічної решітки покриттів надано в табл. 4.3. Значення с/а, 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. Тобто є всі підстави вважати, що під час електроосадження Zn-Ni сплавів з електролітів 3–5, утворюються тверді розчини, сплави, осажені з

електролітів 1 і 2, складаються з механічної суміші кристалітів Zn і фази, яка містить Ni.

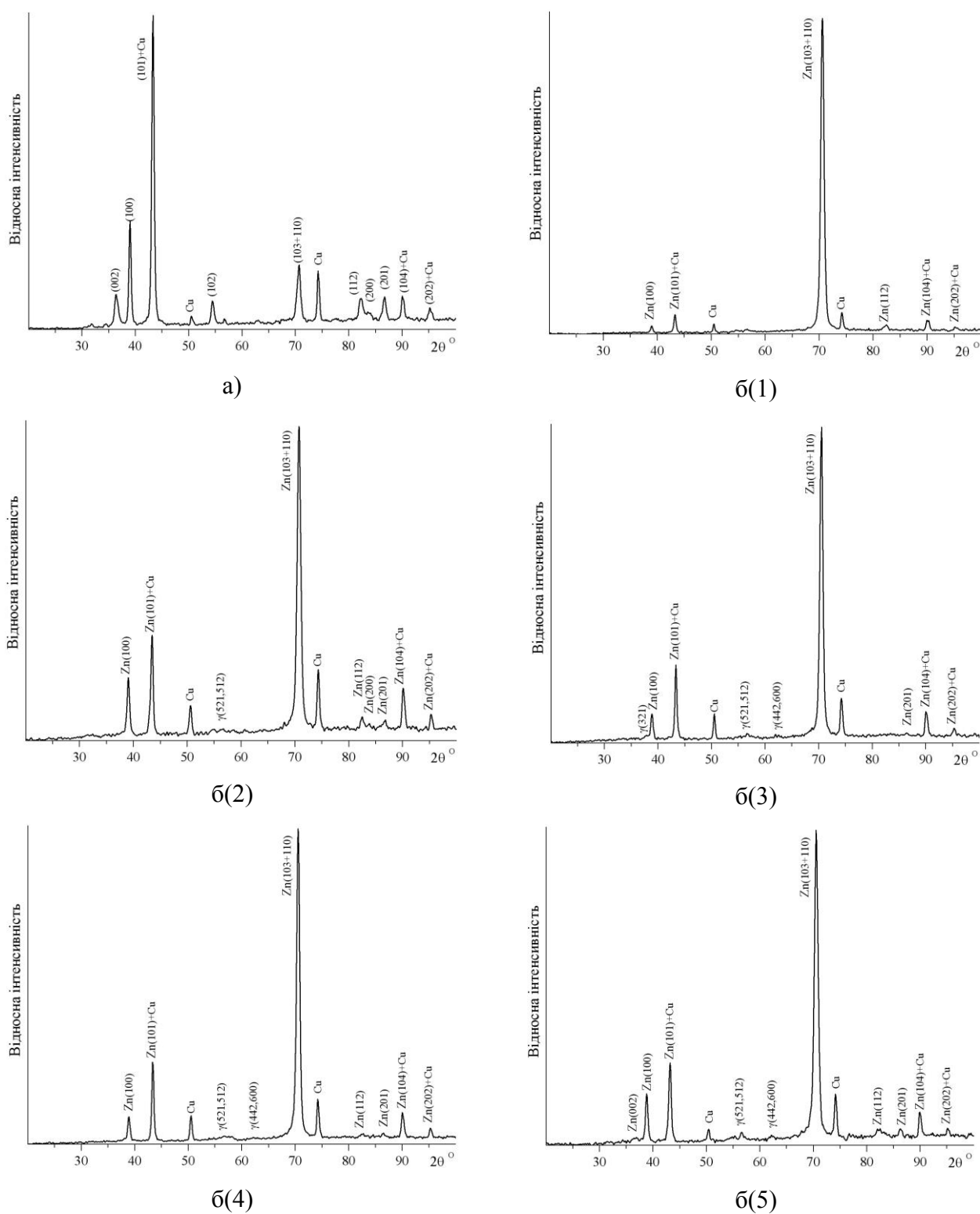


Рис. 4.9. Дифрактограми цинку (а) і Zn-1,1% Ні сплавів (б), електроосаджених з електролітів, склад яких наведений в табл. 4.2

Параметри кристалічної решітки для цинкового і Zn-1,1% Ni покриттів

Склад покриття	№ електроліту	a, Å	c, Å	c/a
Zn	–	2,67	4,93	1,85
Zn-1,1% Ni	1	2,67	4,94	1,85
	2	2,67	4,91	1,84
	3	2,68	4,87	1,82
	4	2,67	4,85	1,81
	5	2,67	4,88	1,83

Електронно-мікроскопічний аналіз сплавів, виконаний у режимі відбитих електронів, дає змогу оцінити їх фазовий склад. Яскравість зображення у відбитих електронах є функцією середнього атомного номеру в зоні зразка, яка опромінюється електронним пучком. Тобто зображення сплаву, який складається з гомогенної фази, буде однорідним за яскравістю. Згідно з одержаними зображеннями (рис. 4.10), сплав Zn-Ni, електроосаджений з електроліту 1, є гетерогенним, а сплав, електроосаджений з електроліту 3 – гомогенним. Сплав, одержаний з електроліту 5, скоріш за все, гетерогенний, але його фазові складові менше відрізняються між собою відсотковим вмістом нікелю, ніж фазові складові сплаву № 1.

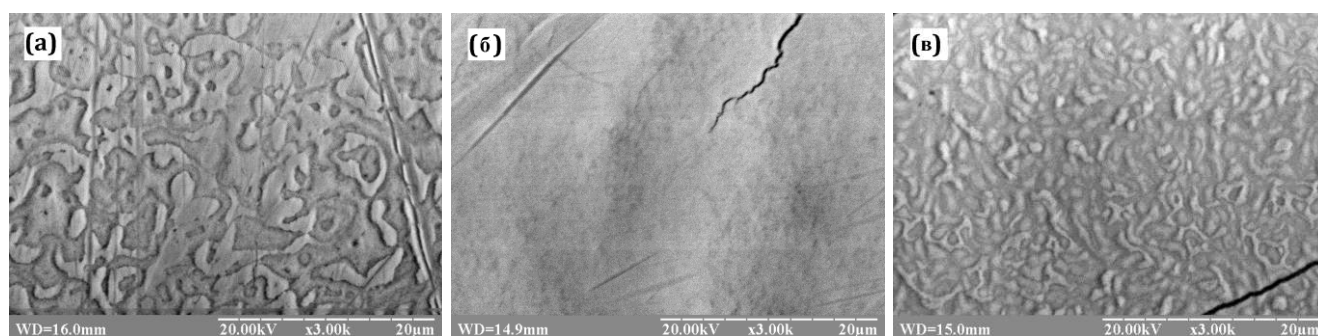


Рис. 4.10. Зображення у відбитих електронах РЕМ сплавів Zn-Ni, електроосаджених з електролітів: 1 (а); 3 (б); 5 (в)

Таким чином, за фазовим складом сплави Zn-1,1% Ni можна розділити на три групи. До 1-ї групи належать сплави, осаджені з електролітів 1 і 2. Ці сплави є

гетерогенними і складаються з фази чистого цинку та нікельвмісної фази (інтерметаліду чи нікелю). До 2-ї групи належать гомогенні Zn-Ni сплави, осадженні з електролітів 3 і 4, до складу яких входить η -фаза. До 3-ї групи належить гетерогенний сплав Zn-Ni (5), який складається з η -фази та фази з більшим вмістом нікелю (ймовірно, інтерметаліду).

Анодні поляризаційні характеристики цинку і сплавів Zn-Ni наведено на рис. 4.11. Сплави за анодною поведінкою можна поділити на ті самі три групи, що й за фазовим складом. Характерним для сплавів 1-ї групи є те, що електродні потенціали, за 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 за найбільш додатних значень електродних потенціалів. 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.

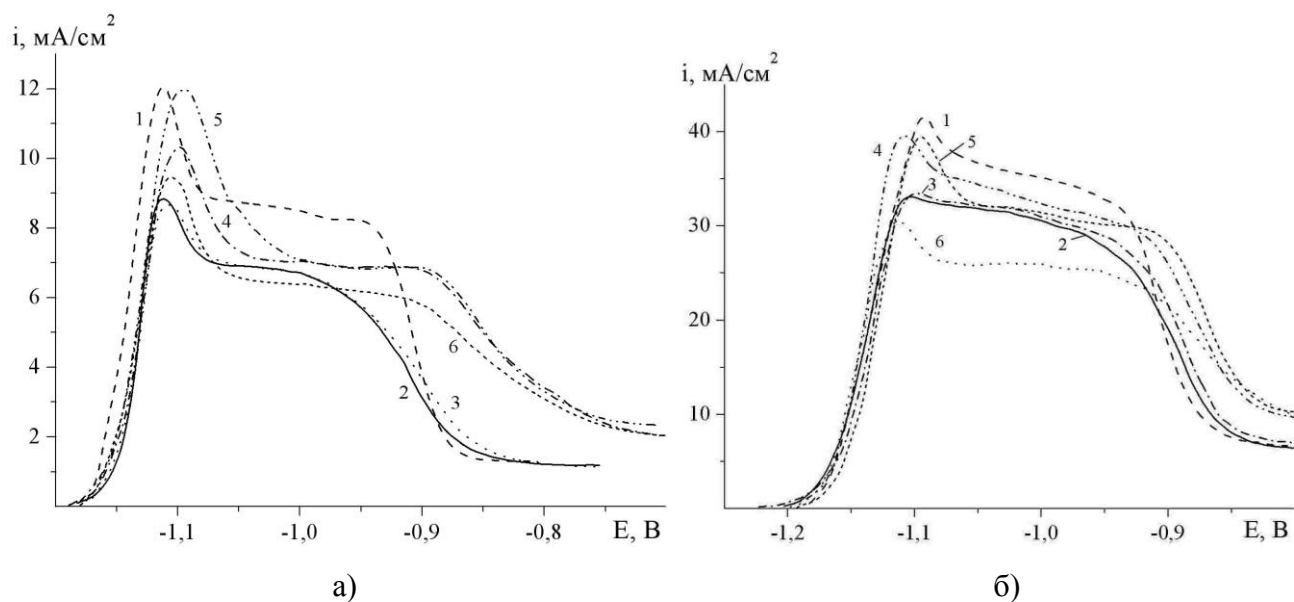


Рис. 4.11. Анодні вольтамперограми покриттів Zn (1) і Zn-1,1% Ni сплавів, осаджених з електролітів: 2) 1; 3) 2; 4) 3; 5) 4; 6) 5. а) $C_{\text{NaOH}} = 0,5 \text{ моль/л}$; б) $C_{\text{NaOH}} = 1,0 \text{ моль/л}$

У разі утворення низьколегованих механічних сумішей, до складу яких входить фаза цинку (сплави Zn-Ni (1) і Zn-Ni (2)), спостерігається перерозподіл

вкладів парціальних стадій у сумарний процес анодного розчинення і пасивації цинку, а саме до зменшення вкладу стадії 3.37. Аналогічний ефект впливу легування на анодні поляризаційні характеристики цинку спостерігається для Zn-0,27% Fe сплаву (див. розд. 4.1.2) і, як буде показано нижче (див. розд. 4.4), і для гетерогенних низьколегованих Zn-Sn сплавів. Таким чином, можна зробити висновок, що зменшення вкладу стадії 3.37 у сумарний анодний струм є характерною особливістю анодної поведінки низьколегованих гетерогенних цинкових сплавів у лужних розчинах.

За анодною поведінкою під час зворотної катодної розгортки потенціалів (рис. 4.12 і 4.13) сплави можна поділити на ті самі групи. Якщо величину

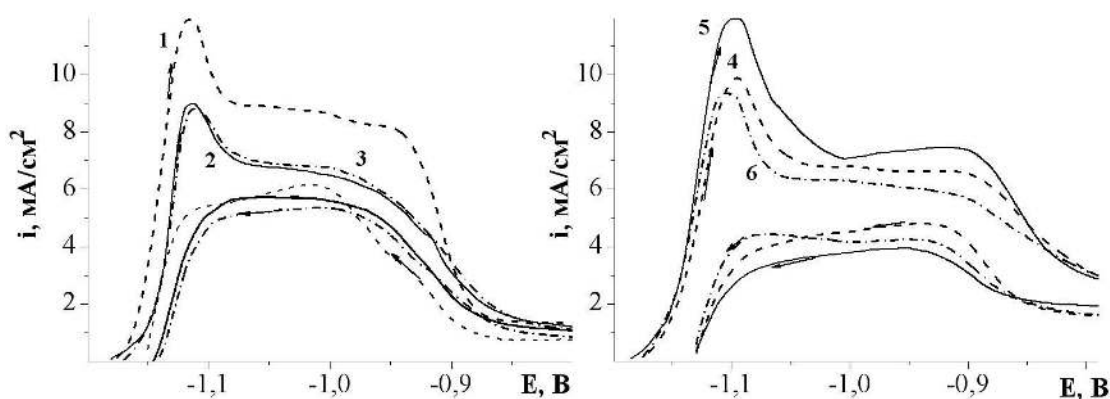


Рис. 4.12. Циклічні анодні вольтамперограми в 0,5 моль/л розчині NaOH покриттів Zn (1) і Zn-1,1% Ni сплавами, осаджених з електролітів: 1 (2); 2 (3); 3 (4); 4 (5); 5 (6). Потенціал реверсу $-0,4$ В

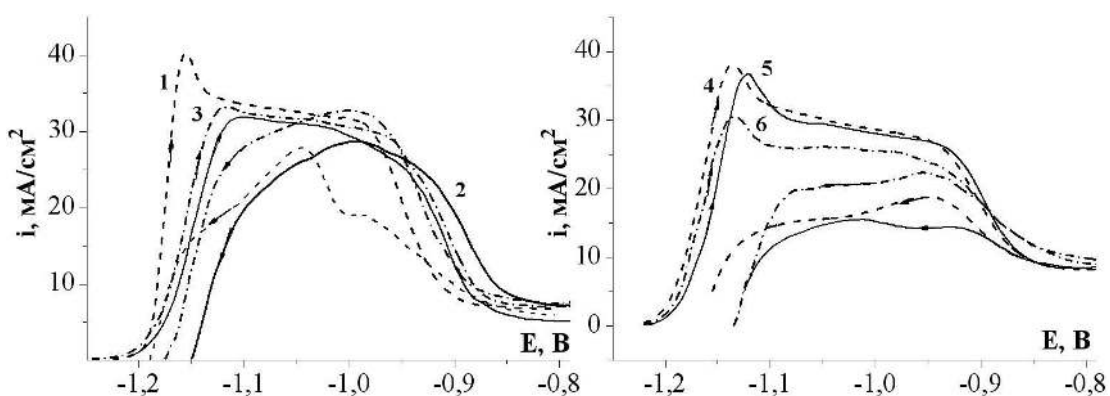


Рис. 4.13. Циклічні анодні вольтамперограми в 1,0 моль/л розчині NaOH покриттів Zn (1) і Zn-1,1% Ni сплавами, осаджених з електролітів: 1 (2); 2 (3); 3 (4); 4 (5); 5 (6). Потенціал реверсу $-0,4$ В

анодного струму в ході зворотної розгортки потенціалу вважати за критерій захисних властивостей пасивних плівок, то можна зробити висновок, що пасивні плівки, утворені під час анодної поляризації на сплавах, осаджених з електролітів 3–5, мають кращі захисні властивості, ніж плівки, утворені на покриттях зі сплавів Zn-Ni (1) і Zn-Ni (2).

Окрім фазового складу покриття Zn-1,1% Ni розрізняються між собою й іншими структурними характеристиками. Так, інтенсивності піків на рентгенограмах (див. рис. 4.9) між собою різняться, що означає відмінності в їх текстурі. Для визначення переважної кристалографічної орієнтації осадів цинку й цинк-нікелевих сплавів розраховано відносний текстурний коефіцієнт (RTC) за рівняннями:

$$RTC_{hk,l} = \frac{TC_{hk,l}}{\sum_n TC_{hk,l}} 100\%,$$

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

де $I_{hk,l}$ і $I_{hk,l}^0$ – дифракційні інтенсивності площин (hk.l), одержаних експериментально і за даними таблиць JCPDS, відповідно;

n – кількість дифракційних піків, за якими виконано розрахунки.

Розрахунки виконано за сьома дифракційними лініями. Переважна орієнтація площини (hk.l) відповідає значенням $RTC \geq 14,3\%$, і вона буде максимальною за $RTC = 100\%$.

Згідно з табл. 4.4, легування цинкового покриття нікелем привело до зникнення текстур (00.1) і (10.2). Значення RTC суттєво змінились. Так, для цинкового покриття рефлекси з орієнтацією (10.0), (10.1) і (10.3, 11.0) мали найбільші і приблизно однакові значення RTC (близько 20%). Текстура (20.1) також була досить виявленою. Для сплавів найхарактернішою є лінія (10.3, 11.0), RTC якої >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) \approx Zn-Ni (3) < Zn-Ni (1).

Таблиця 4.4

Значення відносного текстурного коефіцієнта RTC

(hk.l)	RTC, %					
	Zn	Zn-1,1% Ni сплави, осаджені з електролітів				
		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

Сплави, осаджені з електролітів 1 і 2, виявились за текстурною досконалістю найбільш відмінними між собою. Анодна ж поведінка цих сплавів збіжна як під час анодної, так і під час катодної розгортки потенціалу (див. рис. 4.11–4.13). 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 мають однаковий фазовий склад. Таким чином, кореляції між текстурною досконалістю сплавів і їх анодними вольтамперними залежностями в лужних розчинах не виявлено.

Властивості гальванічних покриттів також залежать від розміру кристалітів і недосконалості решітки. Ці параметри, зазвичай, визначають за уширенням дифракційних ліній. Складність визначення розмірів кристалітів і параметрів, пов'язаних з дефектністю решітки, полягає в тому, що ширина дифракційної лінії залежить від кількох факторів: розміру і мікронапруженості кристалітів, наявності в них дефектів упаковки і дислокацій, а також наявності кристалітів різного хімічного складу. Аналіз дифрактограм на предмет фізичного уширення дифракційних максимумів для досліджуваних Zn-1,1% Ni сплавів ускладнюється

ще і їх текстурованістю, яка приводить до зниження кількості чітко виявлених рефлексів.

Визначаючи певний параметр виходять з того, що уширення ліній на дифрактограмах різним чином залежить від бреггівського кута. Так, розміри кристалітів (точніше розміри блоків когерентного розсіювання (БКР)) визначають за формулою Селякова-Шерера $L = K\lambda/\beta\cos\Theta$ (λ – довжина хвилі випромінювання; K – коефіцієнт, який залежить від форми БКР; β – інтегральна ширина дифракційної лінії; Θ – значення бреггівського кута). Взаємозв'язок між уширенням дифракційного максимуму й мікронапруженістю ε має вигляд $\beta = 4\varepsilon \tan \theta$ [226]. Щільність дислокацій D знаходять за формулою $D = A \cdot \beta^2$ (A – коефіцієнт, який залежить від пружних властивостей матеріалу, характеристик дислокацій тощо) [227].

Дифракційним методом визначають середній розмір БКР, який залежить від форми БКР й напрямку $[hk.l]$, і, зазвичай, він не збігається з фактичним розміром кристаліту. До того ж величина розміру БКР, знайдена за дифракційним уширенням рентгенівських ліній, може бути як менша за розмір кристаліту, так і більша. Найчастіше розмір БКР 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 БКР і з мікроскривленнями решітки. У роботі надано результати розрахунків L і ε (табл. 4.5) за апроксимаційною методикою [226] і за модифікованою апроксимаційною методикою [228]. Остання розроблена і перевірена для об'єктів, що мають гексагональну кристалічну решітку, і в ній для розрахунків використовується ансамбль дифракційних ліній. Це дає змогу точнішого визначення розмірів БКР і мікронапружень порівняно з розрахунками за методикою [226], в яких використано лише дві лінії (10.1) і (11.0). У ході розрахунків за модифікованою методикою [228] використано апроксимаційну залежність, одержану для БКР сферичної (еліпсоїдної) форми (L_s), і, одержану для БКР циліндричної форми (L_c).

Таблиця 4.5

Розміри БКР, розраховані за формулою Селякова-Шерера $L(hk.l)$, розміри БКР L і мікронапруженість ε , знайдені за апроксимаційною методикою [226] і за модифікованою апроксимаційною методикою [228]

Склад покриття	L(10.1), нм	L(11.0), нм	L [226], нм	$\varepsilon \cdot 10^3$ [226]	L_s [228], нм	$\varepsilon_s \cdot 10^3$ [228]	L_c [228], нм	$\varepsilon_c \cdot 10^3$ [228]
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

У зв'язку з вищевикладеним, зазначимо, що дані, наведені в табл. 4.5, не відповідають фактичним субструктурним характеристикам покриттів. Але за ними можна судити про характер зміни розмірів кристалітів і мікронапруженості в серії сплавів, осаджених із різних електролітів.

Порівнюючи величини БКР, одержані для сферичної і циліндричної форми, можна бачити, що вони для всіх покриттів, окрім Zn-1,1% Ni (2) сплаву, приблизно однакові. Цей факт можна пояснити тим, що БКР цинку і сплавів, осаджених з усіх електролітів, окрім № 2, мають симетричну, наближену до сферичної, форму. Форма ж кристалітів покриття Zn-1,1% Ni (2) не є симетричною. Про асиметричну форму БКР цих сплавів свідчать також розміри БКР, розраховані за рівнянням Селякова-Шерера: величини L(10.1) і L(11.0) значно різняться між собою.

Також були розраховані величини щільності дислокацій D (табл. 4.6). За розрахованими субструктурними характеристиками (L , ε і D) найближчими є сплави, осаджені 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.

Таблиця 4.6

Щільність дислокацій D покриттів Zn і Zn-1,1% Ni

Склад покриття	D (10.1)·10 ⁻¹⁰ , см ⁻²	D (11.0)·10 ⁻¹⁰ , см ⁻²
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

Зображення, виконані на растровому електронному мікроскопі у вторинних електронах, наведено на рис. 4.14. За морфологією 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 анодні процеси на сплавах 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.

Таким чином, 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.

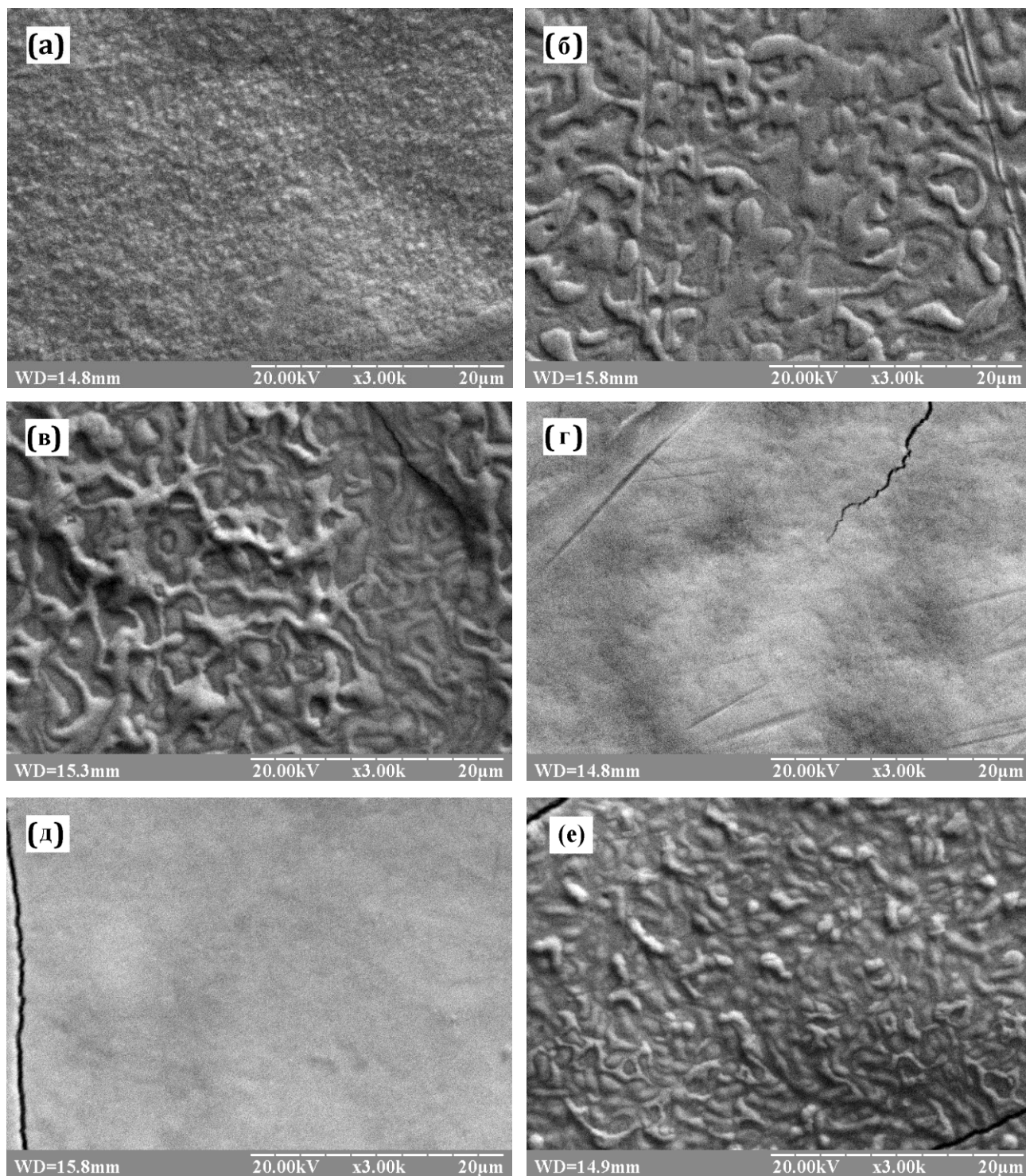


Рис. 4.14. Зображення у вторинних електронах РЕМ покриттів з цинку (а) і зі сплавів Zn-Ni, осаджених з електролітів: 1 (б); 2 (в); 3 (г); 4 (д); 5 (е)

4.3 Анодні процеси за участю інтерметалічних сполук

Інтерметалічні сполуки металів зазвичай мають кристалічну структуру, яка відрізняється від структури його складових. Так, кристалічні ґратки більшості інтерметалічних фаз, які найчастіше можна одержати під час електроосадження сплавів цинку з металами родини Феруму (Γ_1 -Zn-Fe, Γ -Zn-Fe, γ_1 -Zn-Co, γ -Zn-Co, γ -Zn-Ni), мають кубічну будову, тоді як цинк має щільно упаковану гексагональну структуру. Зниження парціальних вільних енергій Гіббса компонентів сплаву в результаті утворення інтерметалічних сполук, а отже і збільшення парціального потенціалу цинкової складової в сплаві, більш суттєве, ніж у результаті утворення твердих розчинів. Отже, значні відмінності між кристалічними структурами інтерметаліду і цинку і між парціальним потенціалом цинкової складової в сплаві і потенціалом індивідуального цинку повинні привести і до істотних відмінностей в їх електрохімічних характеристиках.

Анодні процеси на поведінку інтерметалічних фазах розглянемо на прикладі сплавів Zn-(16,0–17,5)% Ni, які, згідно з рентгенофазовим аналізом (рис. 4.15), складаються лише з γ -фази ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ або NiZn_3). Інтервал існування γ -фази, згідно з діаграмою стану [39], охоплює концентраційний діапазон від 15 до 25% Ni. Тобто електроосадженні сплави Zn-(16,0–17,5)% Ni входять до цього діапазону.

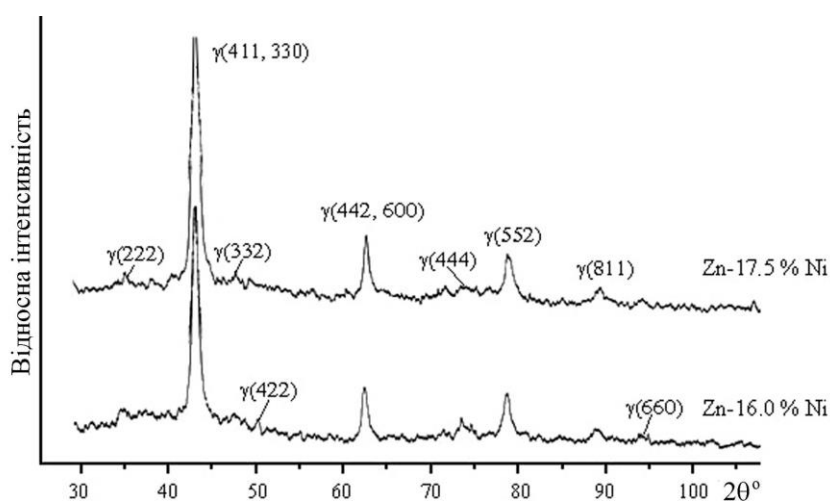


Рис. 4.15. Дифрактограми електролітичних Zn-Ni покриттів

Анодні поляризаційні залежності сплавів Zn-Ni наведено на рис. 4.16. Спостерігається гальмування активного розчинення цинку з поверхні сплавів порівняно з чистим цинком і значне зменшення максимальних анодних струмів. Це пов'язано не стільки з меншим вмістом цинку в покриттях сплавів, скільки з формування стійкішої до анодного розчинення інтерметалічної сполуки.

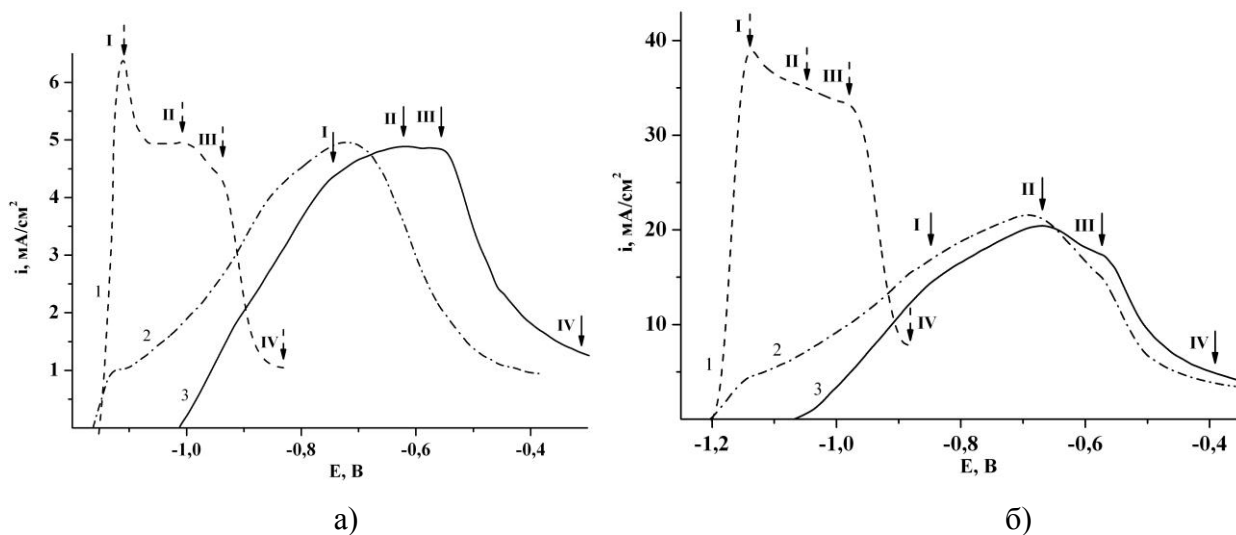


Рис. 4.16. Анодні поляризаційні криві цинку (1) і сплавів: Zn-16,0% Ni (2); Zn-17,5% Ni (3). C_{NaOH} , моль/л: 0,5 (а); 1,0 (б)

Всупереч тому, що і хімічні, і структурні характеристики інтерметалічних сполук відрізняються від відповідних характеристик металу основи, процеси, які відбуваються під час анодної поляризації інтерметалідів, аналогічні до процесів, які відбуваються на чистому цинковому покритті. Про однаковість процесів свідчить той факт, що на анодних поляризаційних кривих γ -фази, як і для індивідуального цинку, можна вирізнити чотири характеристичні точки (див. рис. 4.16). У діапазонах потенціалів, що відповідають цим точкам, переважають ті чи інші стадії анодного розчинення і пасивації цинку в лужному середовищі (див. розд. 3.3).

Розбіжність у анодній поведінці інтерметаліду й цинку полягає, по-перше, в більшій розтягнутості вольтамперних залежностей інтерметаліду по осі потенціалів порівняно з цинком і, по-друге, в перерозподілі вкладів парціальних стадій у сумарний процес анодного розчинення і пасивації цинку. Розмитість i , E -кривих можна пояснити тими ж причинами, що і для твердих розчинів, а

саме: зміною атомної частки легуючого металу в поверхневому шарі в процесі анодної поляризації і хімічною і структурною неоднорідністю інтерметалічної фази за мікрорельєфом і товщиною покриття. Неоднорідність пов'язана з тим, що γ -фаза належить до електронних сполук, вміст компонентів в яких не є певним: він змінюється в доволі широкому діапазоні гомогенності. Крім того, порівняно з термодинамічно рівноважними металургійними сплавами, концентраційний діапазон існування тієї чи іншої інтерметалічної фази ще більше розширюється через те, що під час електроосадження можливе одержання ненасичених і перенасичених фаз (див. розд. 1.2.1). У деяких роботах, наприклад [9, 37], ці термодинамічно нерівноважні фази кваліфікують як тверді розчини металу в інтерметалічній сполуці. Таким чином, електролітичні γ -фази будуть хімічно і структурно неоднорідними за мікрорельєфом і товщиною покриття.

Наявність плеча в діапазоні електродних потенціалів від $-1,2$ до $-1,1$ В на i, E -кривих Zn-16,0% Ni сплаву можна пояснити наявністю в його складі фази цинку, яку рентгенофазовим аналізом не було виявлено через її незначну кількість.

У діапазонах потенціалів, які охоплюють i, E -криві Zn-(16,0–17,5)% Ni сплавів, відбуваються анодні процеси за участю металевого нікелю (див. розд. 3.2). Максимальне значення струму, яке спостерігається під час анодної поляризації нікелю на два порядки менше за максимальні значення, характерні для Zn-Ni сплавів. Крім того, вміст Ni в сплавах не перевищує 20%. Тобто анодні процеси за участю нікелю, якщо вони і мають місце під час анодної поляризації Zn-(16,0–17,5)% Ni сплавів, не впливають на хід їх анодних поляризаційних залежностей.

Таким чином, анодний струм за потенціалів активного розчинення й активно-пасивного переходу інтерметалічних сполук цинку з металами родини Феруму обумовлений переважно процесами анодного розчинення і пасивації цинку, і тому для кінетичного опису анодних процесів за їх участю можливе використання кінетичної схеми цинкового електрода. i, E -криві сплавів Zn-(16,0–17,5)% Ni, розраховані за кінетичною схемою цинку з урахування його атомного вмісту,

наведено на рис. 4.17. Значення параметрів K_i , k_i і β_i анодного розчинення інтерметалічної фази в складі Zn-(16,0–17,5)% Ni сплавів надано в табл. 4.7.

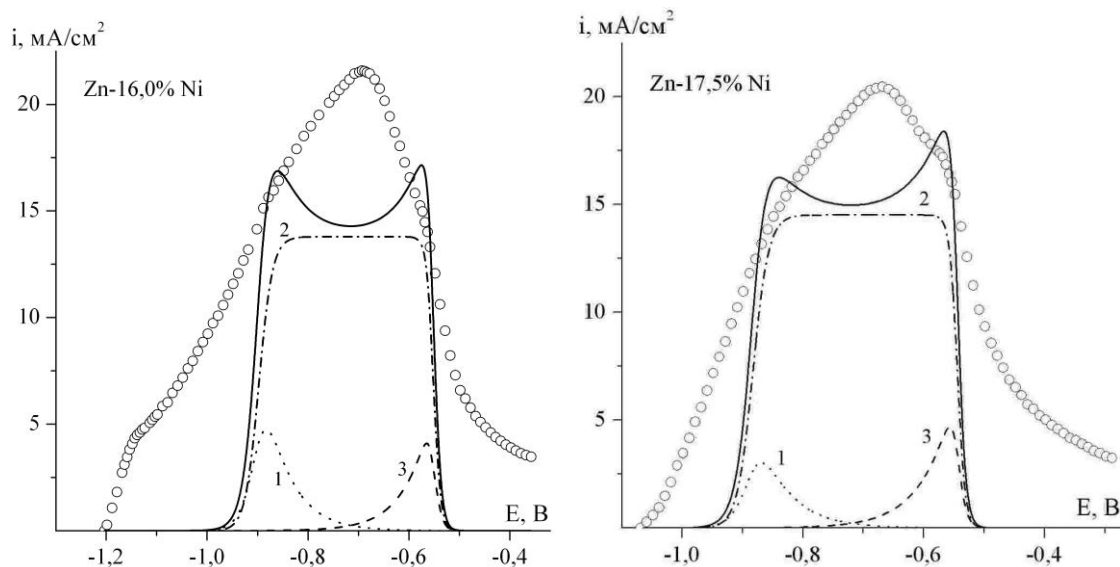


Рис. 4.17. Анодні поляризаційні криви сплавів Zn-Ni. Точки – експеримент, лінії – розрахунок. Парціальні струми стадій: 3.33 (1); 3.36 (2); 3.37 (3).

$C_{\text{NaOH}} = 1,0$ моль/л

Таблиця 4.7

Термодинамічні і кінетичні параметри анодних процесів на Zn і на Zn-Ni сплавах.

$C_{\text{NaOH}} = 1,0$ моль/л

Склад покриття	$\lg K_{3.32}$	$\lg K_{3.35}$	$\lg K_{3.38}$	$\lg k_{3.33}$ ($\text{cm}^4 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$)	$\lg k_{3.36}$ ($\text{cm} \cdot \text{с}^{-1}$)	$\lg k_{3.37}$ ($\text{cm}^4 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$)	β_i
Zn-16,0% Ni	13,5	17,2	38,0	8,5	-3,9	3,4	0,5
Zn-17,5% Ni	13,0	17,2	37,5	8,4	-3,9	3,4	0,5
Zn	16,8	22,5	64,2	12,1	-3,6	6,4	0,5

Значна розбіжність розрахунку з експериментом на ділянці електродних потенціалів, яка відповідає максимуму на i , E-кривих сплавів пояснюється тим, що стадія (3.36) перебігає оборотно, що під час розрахунків не враховувалось. Кращу відповідність між розрахунковими поляризаційними кривими й експериментальними складно досягти також через уже зазначені причини, зокрема, – через широкий інтервал гомогенності γ -фази.

Із порівняння розрахованих параметрів поляризаційних кривих сплавів Zn-Ni і Zn (див. табл. 4.7) можна бачити, що термодинамічні величини K_i , розраховані для сплаву, менші за відповідні величини, отримані для цинку, що пов'язано зі зниженням парціальної вільної енергії цинкової складової сплаву внаслідок сплавоутворення. Константи швидкості електрохімічних стадій, знайдені для Zn-Ni покриття, значно менші за відповідні значення для цинкового покриття. Швидкість стадії хімічного розчинення $Zn(OH)_2$ практично не змінилась.

4.4 Анодні поляризаційні характеристики гетерогенних сплавів цинку

Головною особливістю гетерогенних сплавів є те, що вони складаються з фаз, які різняться між собою хімічним складом і кристалографічними параметрами. Ці фазові складові, зазвичай, відрізняються й багатьма фізичними і фізико-хімічними характеристиками: адсорбційними; будовою подвійного електричного шару; кінетичними параметрами окисно-відновних реакцій, потенціалами пасивації тощо [104].

4.4.1 Анодні процеси на сплавах Zn-Sn

Розглянемо анодну поведінку сплавів евтектичного типу на прикладі системи Zn-Sn. Гальванічні Zn-Sn сплави, як і металургійні, є механічною сумішшю кристалітів цинку й олова незалежно від вмісту компонентів і від умов їх одержання [229, 230].

Вплив незначної кількості олова на анодну поведінку цинкового покриття показано на рис. 4.18. Після введення в цинкову матрицю олова в кількості $\leq 4\%$ хід поляризаційних кривих, зареєстрованих в 0,5 моль/л розчині NaOH, практично не змінюється. Спостерігається незначна зміна вкладу парціальних стадій у сумарний процес анодного розчинення і пасивації цинку. Так, вклад стадії (3.37) у сумарний струм для сплавів менший за її вклад у сумарний струм для індивідуального цинку.

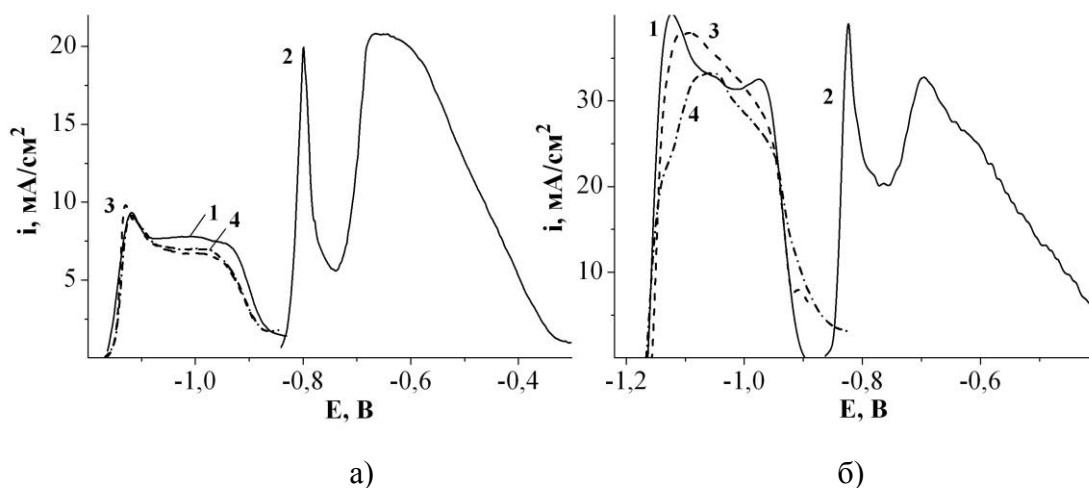


Рис. 4.18. Поляризаційні криві цинку (1), олова (2) і сплавів Zn-Sn з вмістом Sn: 3% (3); 4% (4). Концентрація розчинів NaOH, моль/л: 0,50 (а); 1,0 (б)

На i , E -кривих, одержаних у 1,0 моль/л розчині NaOH, спостерігаються більш суттєві зміни в анодній поведінці Zn-Sn сплавів (рис. 4.18б). Як і в 0,5 моль/л розчині NaOH спостерігається перерозподіл вкладів парціальних стадій у сумарний процес анодного розчинення цинку. Повна пасивація сплавів настає за більш позитивних потенціалів, ніж пасивація чистого цинкового покриття. Величини струмів повної пасивації сплавів більші, ніж для цинку, що викликано долученням до сумарного процесу анодного розчинення олова. Для появи окремого піку на i , E -кривих кількість олова в сплавах недостатня. Більш від'ємне значення електродного потенціалу, за якого стає можливою іонізація олова зі сплаву, в порівнянні з чистим оловом, пояснюється тим, що через селективне розчинення цинку поверхневий шар сплаву збагачується оловом і нерівноважними вакансіями. Кристалічна структура сплаву отримує надлишкову енергію, через що анодне розчинення більш благородного компонента сплаву стає можливим за більш від'ємних значень потенціалів, ніж розчинення індивідуального металу [103].

Зазначимо, що зміна вкладу парціальних стадій у сумарний процес анодного розчинення і пасивації цинку, яка спостерігається для сплавів Zn-($\leq 4\%$) Sn, характерна й для сплавів Zn-0,27% Fe і Zn-1,1% Ni (див. розд. 4.1.2 і 4.2). Через малий вміст другого компонента в цих сплавах, на їх рентгенограмах

ідентифіковано тільки лінії цинку, і тому висновок щодо їх фазового складу зроблено на підставі параметрів кристалічної решітки й даних РЕМ у відбитих електронах. Зі збіжності анодної поведінки сплавів Zn-0,27% Fe і Zn-1,1% Ni з анодною поведінкою гетерогенного сплаву Zn-($\leq 4\%$) Sn можна зробити висновок, що всі ці сплави є механічними сумішами, одною зі складових яких є фаза цинку.

На рис. 4.19 наведені анодні i, E -криві, зареєстровані для цинкових сплавів з вмістом олова від 21 до 86%. Збільшення вмісту олова в сплавах спочатку викликає збільшення величин струмів, які пов'язані з перебігом анодних процесів за участю фази цинку, а потім до їх зменшення. Максимуми струмів, які відповідають анодним процесам за участю фази олова, збільшуються з кожним підвищенням вмісту Sn в покриттях. Стаціонарні потенціали Zn-Sn покриттів у всьому діапазоні концентрацій компонентів практично дорівнюють стаціонарному потенціалу цинкового покриття.

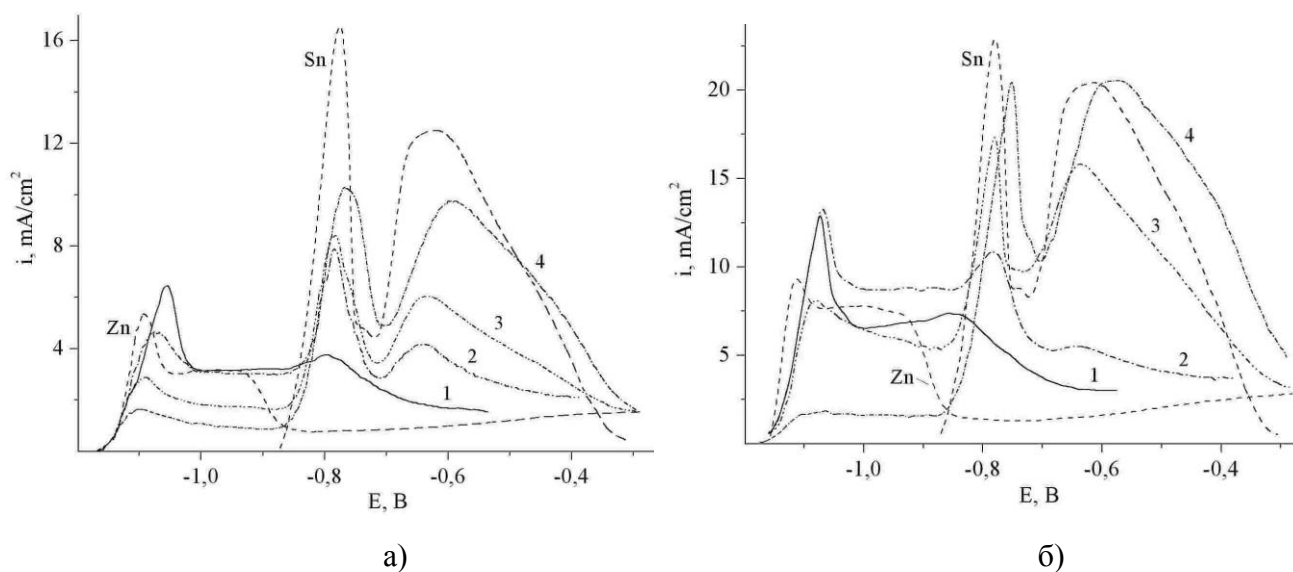


Рис. 4.19. Анодні поляризаційні криві покриттів з цинку, олова і зі сплавів: Zn-21% Sn (1); Zn-30% Sn (2); Zn-48% Sn (3); Zn-86% Sn (4). Концентрація розчинів NaOH, моль/л: 0,38 (а); 0,50 (б)

Пасивація олов'яної складової сплавів з вмістом цинку $\geq 70\%$ відбувається за електродних потенціалів більш від'ємних, ніж пасивація чистого олова, що пояснюється утворенням у результаті селективного розчинення цинку нерівноважного поверхневого шару, збагаченого оловом і структурними

дефектами. У результаті цього підвищується термодинамічна активність атомів Sn, що полегшує перехід до пасивного стану..

4.4.2 Моделювання анодних процесів на Zn-Sn сплавах

Для застосування підходу, використаного в роботі під час моделювання анодної поведінки чистих металів, будемо вважати, що анодні процеси за участю цинку перебігають на частці поверхні, яка визначається атомною часткою цинку в сплавах (N_{Zn}), а анодні процеси за участю олова – на частці поверхні, яка залишилась вільною після перебігу попередніх процесів за участю цинку. Тоді, якщо θ_1 , θ_2 , θ_3 , θ_4 , θ_5 і θ_6 – ступені заповнення поверхні Zn-Sn електрода адсорбованими частинками $ZnOH$, $Zn(OH)_2$, $ZnO + ZnO_2$, $SnOH$, $Sn(OH)_2$ і $SnO + SnO_2$, можна записати:

$$K_{3.32}(N_{Zn} - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3)a_{OH^-} \exp\left(\frac{\beta_{3.32}FE}{RT}\right) = \theta_1 \exp\left[-\frac{(1-\beta_{3.32})FE}{RT}\right], \quad (4.4)$$

$$K_{3.35}\theta_1 a_{OH^-} \exp\left(\frac{\beta_{3.35}FE}{RT}\right) = \theta_2 \exp\left[-\frac{(1-\beta_{3.35})FE}{RT}\right], \quad (4.5)$$

$$K_{3.38}\theta_2 a_{OH^-} \exp\left(\frac{4\beta_{3.38}FE}{RT}\right) = \theta_3 \exp\left[-\frac{4(1-\beta_{3.38})FE}{RT}\right], \quad (4.6)$$

$$K_{3.62}(1 - N_{Zn} - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 - \theta_4 - \theta_5 - \theta_6)a_{OH^-} \exp\left(\frac{\beta_{3.62}FE}{RT}\right) = \theta_4 \exp\left[-\frac{(1-\beta_{3.62})FE}{RT}\right], \quad (4.7)$$

$$K_{3.65}\theta_4 a_{OH^-} \exp\left(\frac{\beta_{3.65}FE}{RT}\right) = \theta_5 \exp\left[-\frac{(1-\beta_{3.65})FE}{RT}\right], \quad (4.8)$$

$$K_{3.68}\theta_5 a_{OH^-} \exp\left(\frac{4\beta_{3.68}FE}{RT}\right) = \theta_6 \exp\left[-\frac{4(1-\beta_{3.68})FE}{RT}\right]. \quad (4.9)$$

Рівняння (4.4)–(4.9) утворюють систему, розв'язок якої відносно θ_j дає залежності ступенів заповнення поверхні від потенціалу електрода.

Сумарний струм i_{Zn-Sn} , що тече через цинк-олов'яний електрод, складається з парціальних струмів

$$i_{\text{Zn-Sn}} = 2i_{3,33} + 2Fv_{3,36} + 3i_{3,37} + 2i_{3,63} + 3i_{3,67}, \quad (4.10)$$

$$\text{де } 2i_{3,33} = 2Fk_{3,33}\theta_1 a_{\text{OH}^-}^2 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{3,33}FE}{RT}\right);$$

$$2Fv_{3,36} = 2Fk_{3,36}\theta_2 a_{\text{OH}^-};$$

$$3i_{3,37} = 3Fk_{3,37}\theta_2 a_{\text{OH}^-}^2 \exp\left(\frac{\beta_{3,37}FE}{RT}\right);$$

$$2i_{3,63} = 2Fk_{3,63}\theta_4 a_{\text{OH}^-}^2 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{3,63}FE}{RT}\right);$$

$$3i_{3,67} = 3Fk_{3,67}\theta_5 a_{\text{OH}^-}^2 \exp\left(\frac{\beta_{3,67}FE}{RT}\right).$$

Розрахункові i , E -криві в зіставленні з експериментальними кривими наведено на рис. 4.20. Одержані значення термодинамічних і кінетичних

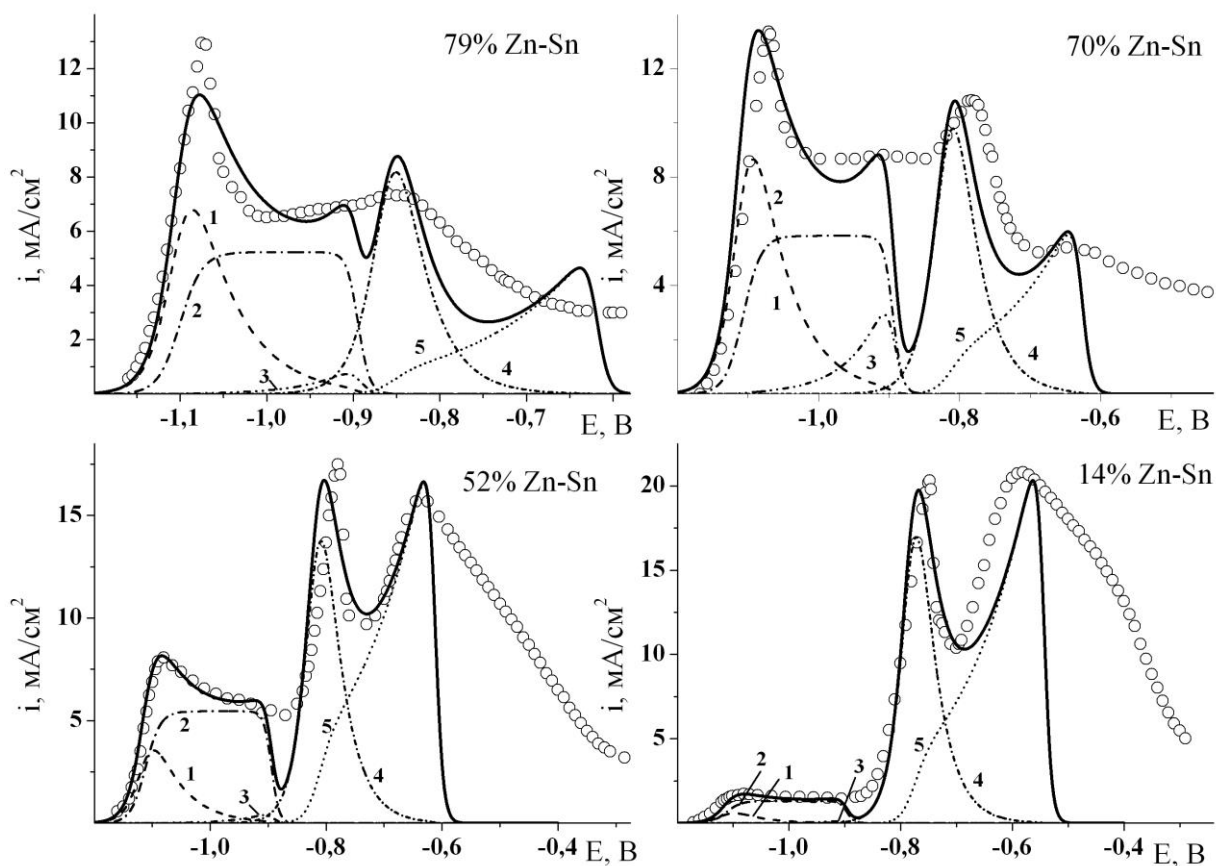


Рис. 4.20. Анодні i , E -криві сплавів Zn-Sn. Точки – експеримент, лінії – розрахунок.

Парціальні струми стадії: 3.33 (1); 3.36 (2); 3.37 (3); 3.63 (4); 3.67 (5).

$C_{\text{NaOH}} = 0,50$ моль/л

параметрів надані в табл. 4.8. Згідно з розрахунками, константи рівноваги стадій за участю цинкової складової сплавів не змінилися порівняно з індивідуальним цинком. Значення константи стадії утворення SnOH ($K_{3.62}$) зростає зі збільшенням вмісту цинку в сплавах, що викликано підвищенням термодинамічної активності олов'яної компоненти сплаву через попереднє селективне розчинення цинку. Константи швидкості стадій електрохімічного розчинення ZnOH або SnOH для сплавів, зазвичай, більші за відповідні значення для окремих металів.

Таблиця 4.8

Термодинамічні і кінетичні характеристики анодних процесів на Zn, Sn і Zn-Sn сплавах

Параметр	Zn	79% Zn-Sn	70% Zn-Sn	52% Zn-Sn	14% Zn-Sn	Sn
$\lg K_{3.32}$	16,7	16,5	16,7	16,5	16,7	–
$\lg K_{3.35}$	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	–
$\lg K_{3.38}$	63,5	63,4	63,4	63,4	63,5	–
$\lg k_{3.33} (\text{см}^4 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1})$	11,9	12,4	12,5	12,2	12,0	–
$-\lg k_{3.36} (\text{см} \cdot \text{с}^{-1})$	4,0	4,0	3,9	3,8	3,9	–
$\lg k_{3.37} (\text{см}^4 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1})$	6,3	6,3	7,0	6,2	6,3	–
$\beta_{3.33}$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	–
$\beta_{3.37}$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	–
$\lg K_{3.62}$	–	10,0	9,0	8,9	7,8	8,3
$\lg K_{3.65}$	–	20,4	20,0	20,0	19,9	20,5
$\lg K_{3.68}$	–	44,5	45,0	44,0	39,3	45,1
$\lg k_{3.63} (\text{см}^4 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1})$	–	9,5	9,4	9,7	9,9	9,3
$\lg k_{3.67} (\text{см}^4 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1})$	–	2,0	2,2	2,2	1,8	2,1
$\beta_{3.63}$	–	0,26	0,25	0,27	0,27	0,25
$\beta_{3.67}$	–	0,20	0,21	0,20	0,20	0,21

Примітка. Концентрація розчину NaOH – 0,50 моль/л.

Більша анодна розчинність компонентів з гетерогенних сплавів порівняно з їх індивідуальним станом може обумовлюватись:

1. Збільшенням електрохімічної активності сплавів порівняно з активністю чистих металів. Причиною цього може бути збільшення кількості активних

центрів на поверхні сплавів унаслідок структурних змін, які відбулися через сплавоутворення;

2. Збільшенням коефіцієнта об'ємної твердофазної дифузії в сплавах. Процес твердофазної дифузії в сплавах, зазвичай, відбувається за вакансійним механізмом. Селективне ж розчинення більш електронегативного компонента сплаву призводить до появи надлишку вакансій. Також дифузія металічних атомів може відбуватися по дефектам кристалічної структури (дислокаціям і міжзеренним границям), до збільшення яких приводить утворення гетерогенних сплавів;

3. Зменшенням зчеплення між різними за складом кристалітами в гетерогенному сплаві;

4. Зміною іоно- і (чи) електронно-провідних властивостей пасивуючої плівки на сплавах або її несучільністю;

5. Уже зазначеним збільшенням активності більш електроодатного компонента сплаву через селективне розчинення більш електровід'ємного компонента.

4.4.3 Анодні процеси на гетерогенних сплавах Zn-Ni

Закономірності анодної поведінки механічних сумішей, що складаються з двох металів, повинні спостерігатись і для інших гетерогенних комбінацій: металу й інтерметаліду, інтерметалідів тощо. Нами одержані гальванічні сплави Zn-Ni, з вмістом нікелю від 5,0 до 10,3%, які згідно з рентгенофазовим аналізом (рис. 4.21), складаються з механічної суміші кристалітів цинку й інтерметалічної сполуки. Зі збільшенням атомної частки нікелю в сплавах вміст γ -фази зростає.

Анодні вольтамперні залежності цинку й цинк-нікелевих сплавів наведено на рис. 4.22. На і, Е-кривих Zn-Ni сплавів, які складаються з механічної суміші, як і на кривих сплавів Zn-Sn, можна вирізнити максимуми, які відповідають анодному розчиненню її складових, а саме: цинку й інтерметалічної фази. Максимальні струми анодного розчинення цинкової фази поступово зменшуються зі

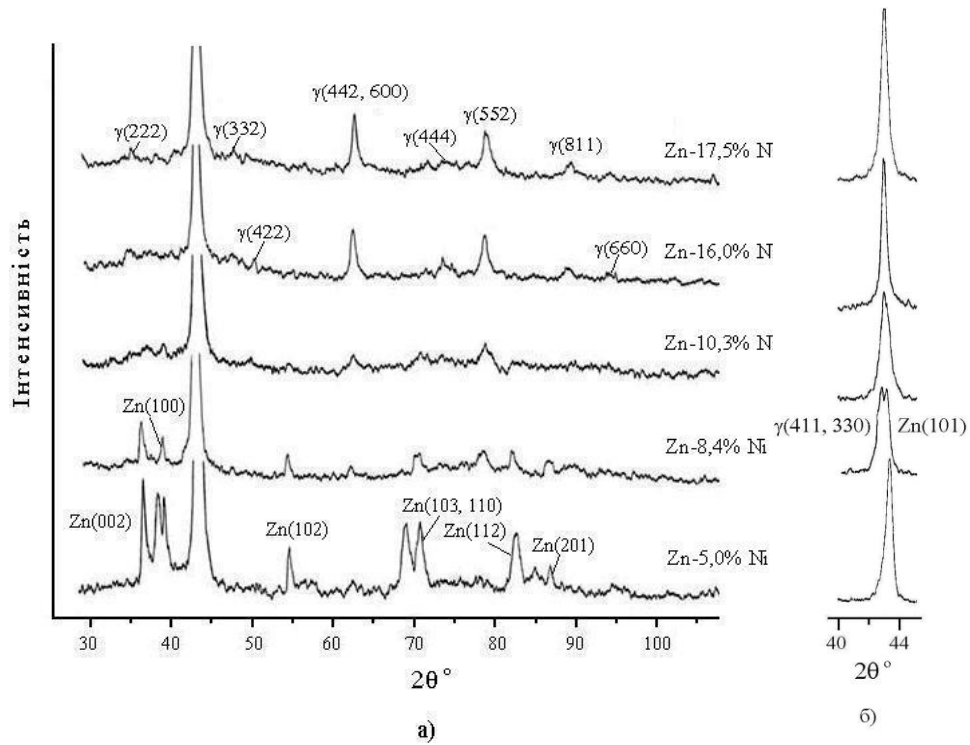


Рис. 4.21. Дифрактограми електроосаджених цинк-нікелевих покриттів. Умови реєстрації дифрактограм: а) шкала – 100 імп/сек., постійна часу – 5 сек.; б) шкала – 1000 імп/сек., постійна часу – 2 сек.

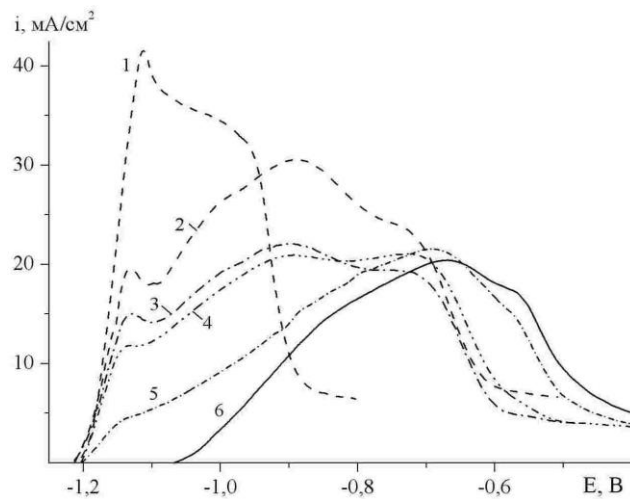


Рис. 4.22. Анодні поляризаційні залежності: Zn (1); Zn-5,0% Ni (2); Zn-8,4% Ni (3); Zn-10,3% Ni (4); Zn-16,0% Ni (5); Zn-17,5% Ni (6). $C_{\text{NaOH}} = 1,0$ моль/л

збільшенням вмісту нікелю в сплавах. Максимуми струмів, які на i, E -кривих відповідають анодним процесам за участю інтерметалічної фази, від вмісту нікелю залежать більш складним чином, що пояснюється накладенням

поляризаційних залежностей інтерметалічної і цинкової фази. Також спостерігається полегшення пасивації інтерметаліду, який знаходиться в складі механічної суміші Zn-Ni сплаву, порівняно з інтерметалідом у індивідуальному стані.

4.5 Взаємозв'язок між електрохімічною поведінкою гальванічних цинкових сплавів і їх фазовим складом

Таким чином, маючи інформацію щодо фазового складу сплавів, можна передбачити їх анодну поведінку. Так, утворення в результаті електроосадження сплавів твердих розчинів заміщення на основі цинку типу η -фази викликає зсув потенціалів корозії і пасивації в позитивному напрямі і зменшення анодних струмів. Хід анодних вольтамперних залежностей η -фази загалом повторює хід поляризаційної кривої базового металу. Утворення інтерметалічних сполук викликає більш суттєві зміни величин потенціалів корозії і пасивації і максимумів струмів на i , E -кривих. Спостерігаються зміни й у формі анодних вольтамперних характеристик через перерозподіл вкладів парціальних струмів у сумарний струм. Що стосується гетерогенних сплавів, то їх потенціали корозії дорівнюють потенціалу корозії більш електровід'ємного компонента вже за невеликої його частці в сплавах. Анодні струми, що спостерігаються в ході анодної поляризації механічних сумішей, можуть перевищувати анодні струми окремих компонентів. Поляризаційні залежності цих сплавів «об'єднують» поляризаційні залежності їх складових.

Виявлений взаємозв'язок між фазовим складом сплавів і їх анодними поляризаційними характеристиками можна застосувати для вирішення зворотної задачі – встановлення фазового складу сплавів. Проте треба враховувати, що дослідження електрохімічних властивостей супроводжується побічними явищами, які можуть ускладнити зв'язок між фазовим складом сплаву і його властивостями.

Розглянемо сплави Zn-Fe. На рентгенограмах сплавів (рис. 4.23) чітко виявлені лише рефлекси фази чистого цинку і фази твердого розчину на основі цинку. Починаючи зі сплавів з вмістом Fe 0,88%, спостерігається зміна значень

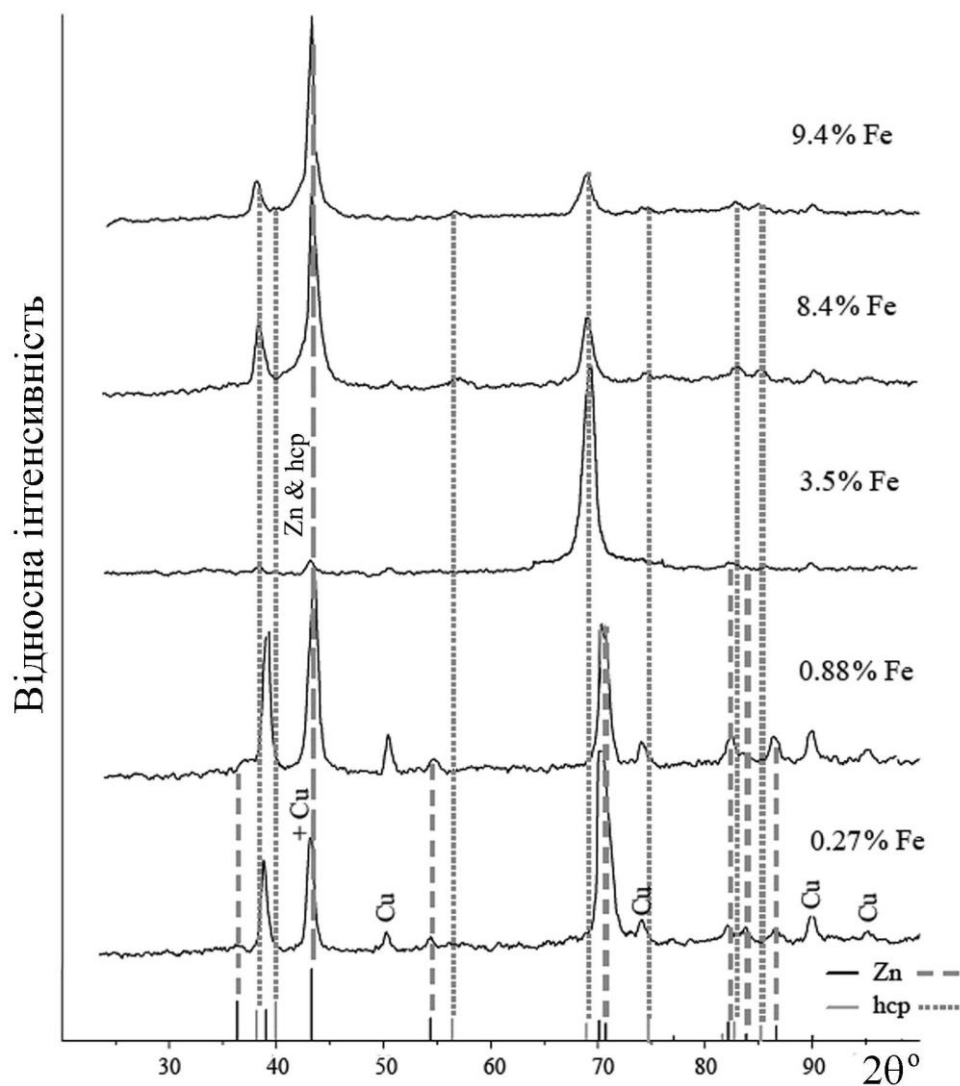


Рис. 4.23. Рентгенограми сплавів Zn-Fe¹

бреггівських кутів, за яких спостерігаються рефлекси, відносно рефлексів індивідуального цинку, що свідчить про зміну кристалічних параметрів гексагональної решітки цинку внаслідок заміни в ній атомів Zn на атоми Fe. Знайдені параметри кристалічних ґраток наведені в табл. 4.9.

Окремого обговорення потребує фаза гексагональної структури, яку ми позначили як hcp. Залежно від кількості валентних електронів на атом (e/a) тверді розчини з гексагональною симетрією утворюють три незалежні фази: η , ϵ і ζ [225, 231]. Для цих фаз властива характерна зміна співвідношення осей c/a залежно від електронної концентрації:

Примітка. Теоретичну рентгенограму hcp-фази розраховано з використанням значень a і c , одержаних для сплаву Zn-9,4% Fe.

η -фаза – обмежений твердий розчин: e/a 1,93–2,00; c/a 1,7–1,85;

ε -фаза: e/a 1,65–1,89; $c/a \sim 1,58$;

ζ -фаза: e/a 1,32–1,83; $c/a \sim 1,63$.

Таблиця 4.9

Параметри кристалічної решітки для покриттів із Zn і зі сплавів Zn-Fe

Атомна частка Fe, %	a, Å	c, Å	c/a
0	2,67	4,92	1,85
0,27	2,67	4,92	1,85
0,88	2,68	4,83	1,80
3,5	2,71	4,66	1,72
8,4	2,72	4,53	1,67
9,4	2,72	4,52	1,66

Звичайно, значення e/a і c/a для різних систем можуть дещо відрізнятися. Так, величини осей гексагональних ґраток сплавів будуть залежати від електронної будови і розміру атомів, їх електровід'ємності.

Зазначимо також, що за величин $e/a \approx 1,9 \div 1,95$ не існує гомогенних сплавів [231]. η -тверді розчини вперше з'являються за $e/a \geq 1,95$, коли значення c/a більше за 1,77. η - і ε -фази розділяє гетерогенна зона.

Величини c/a і e/a^1 , розраховані для досліджуваних електролітичних Zn-Fe сплавів, надано на рис. 4.24. На підставі даних рис. 4.24 можна стверджувати, що сплав із вмістом Fe 3,5% не є гомогенним. Той факт, що рентгенофазовий аналіз не показав гетерогенності цього сплаву пояснюється перекриттям дифракційних максимумів фаз, які є близькими за своїми кристалічними параметрами. Так, значна інтенсивність рефлексу за $2\theta \sim 69^\circ$ на дифрактограмі Zn-3,5% Fe сплаву, порівняно з дифрактограмами інших сплавів, є наслідком наявності в його складі сумірних кількостей двох близьких за кристалічною структурою фаз: η і ε .

Таким чином, згідно з рис. 4.24, фаза, позначена як hcr, є ε -фазою. Висновки щодо фазової будови Zn-Fe сплавів, які можна зробити на підставі сумісного

Примітка. Під час розрахунків валентність Zn приймалась рівною 2, Fe – 0 [225].

розгляду даних, одержаних рентгенодифракційним методом (РД) (рис. 4.23) і даних рис. 4.24, надано в табл. 4.10.

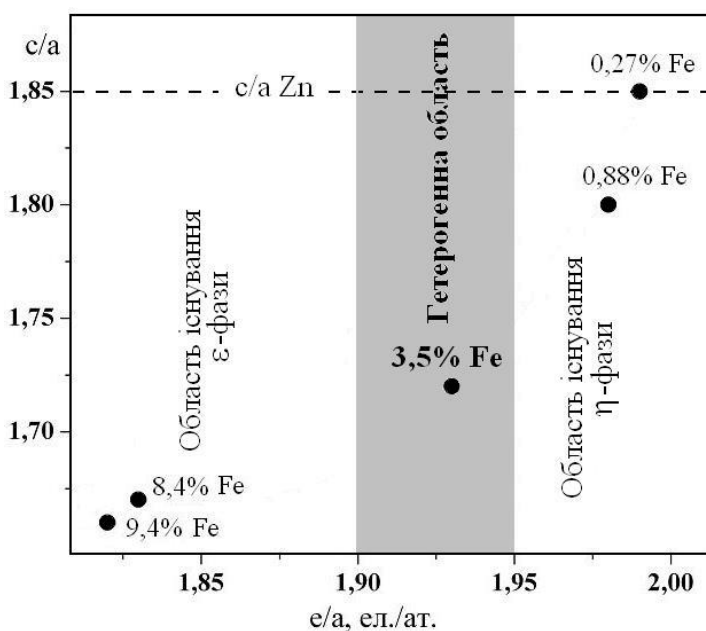


Рис. 4.24. Залежність параметра c/a гексагональної кристалічної решітки від електронної концентрації e/a для Zn-Fe сплавів

Таблиця 4.10

Фазовий склад електролітичних Zn-Fe сплавів

Fe, ат%	Фазовий склад	
	Спосіб фазової ідентифікації	
	РД + рис. 4.24	РД + ВАГ
0,27	Zn	Zn + (ферумвмісна фаза)
0,88	η	η + ε + Γ
3,5	η + ε	η + ε + Γ
8,4	ε	ε
9,4	ε	ε

Автори роботи [65] також зазначають, що електролітичні сплави Zn-($<13\%$) Fe за кристалографічними характеристиками належать до ϵ електронної фази. Але, під приводом того, що спостерігається безперервна зміна співвідношення c/a з концентрацією компонентів у сплавах Zn-($<13\%$) Fe, вони ці сплави віднесли до η -фази. Підтвердженням існування двох різних фаз твердих

розчинів на основі цинку є дані роботи [66], згідно з якими, електролітичні сплави Zn-(4–8)% Fe одночасно містять дві фази твердого розчину, значення c/a яких дорівнюють 1,73 і 1,61.

Треба зазначити, що за термодинамічно рівноважних умов сплави Zn-Fe утворюють δ -фазу (FeZn_7 або FeZn_{10}) з діапазоном гомогенності 8–13% Fe і електронною концентрацією 1,74–1,84. δ -фаза має дуже складну гексагональну надструктуру ($a = 12,787 \text{ \AA}$; $c = 57,222 \text{ \AA}$; $c/a = 4,475$), яка містить 52 атомів Fe і 504 атома Zn на елементарну комірку і складається з дуже щільної упаковки ікосаедра і кількох інших багатогранників [232].

Можна вважати, що фаза твердого розчину, яку визначено як ε -фазу, є неупорядкованою δ -фазою сплаву Zn-Fe. Невпорядкований твердий розчин становить собою статистично рівномірний розподіл атомів по атомних позиціях. У впорядкованих сплавах атомний порядок більш регулярний (повторюваний); певні вузли кристалічної решітки зайняті атомами певного сорту. Впорядковану структуру сплаву можна розглядати як дві взаємопроникненні решітки, які складаються з атомів різного сорту. Невпорядковані тверді розчини можуть за певних умов (за низьких температур) впорядковуватись. Існує багато сплавів, для яких існують фази з впорядкованими структурами (або надструктурами), але відповідних неупорядкованих структур для цих сплавів не виявлено.

Таким чином, внаслідок електроосадження можливе утворення сплаву з гексагональною кристалічною щільно упакованою решіткою, яка за значеннями e/a і c/a відповідає електронній фазі типу ε , відсутній на термодинамічно рівноважній діаграмі стану.

Анодні поляризаційні характеристики цинку і сплавів Zn-Fe наведені на рис. 4.25. Сплав Zn-0,27% Fe, як вже зазначалось (розд. 4.1.2), є гетерогенним з дуже низьким вмістом ферумвмісної фази. На поляризаційних залежностях сплавів з вмістом Fe 0,88 і 3,5% окрім максимуму (I), характерного для анодної поведінки фази чистого цинку або η -фази, за більш додатних потенціалів спостерігаються ще максимум II і плече III. Така анодна поведінка свідчить про гетерогенність цих сплавів. Вольтамперні криві сплавів Zn-(8,4–9,4)% Fe

характеризуються одним чітко вираженим максимумом II. Отже, ці сплави, відповідно до результатів рентгенофазового аналізу і анодних поляризаційних досліджень, є гомогенними: вони містять ϵ -фазу.

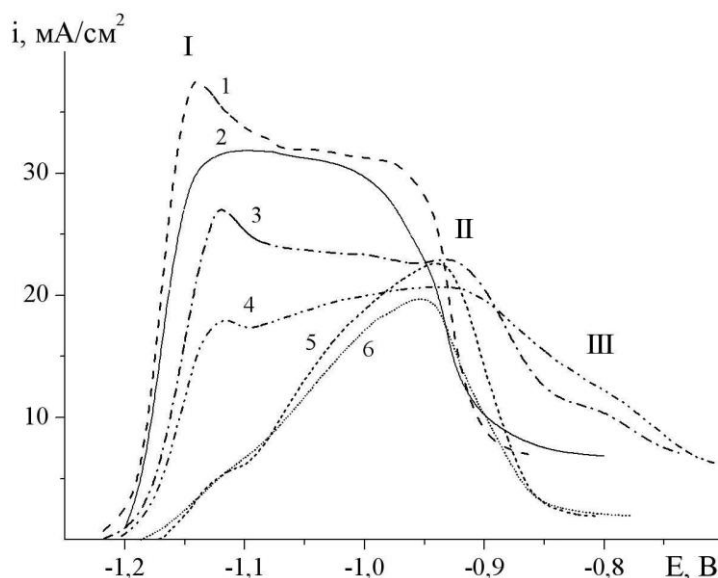


Рис. 4.25. Поляризаційні криві Zn (1) і сплавів: Zn-0,27% Fe (2); Zn-0,88% Fe (3); Zn-3,5% Fe (4); Zn-8,4% Fe (5); Zn-9,4% Fe (6). $C_{\text{NaOH}} = 1,0$ моль/л

На поляризаційних залежностях Zn-Fe сплавів максимум II відповідає анодній поведінці ϵ -фази, а плече III – анодній поведінці фази з більшим вмістом Fe. Згідно з літературними даними (див. табл. А3), до складу електролітичних Zn-Fe сплавів можуть входити інтерметалічні сполуки: δ_1 , Γ , Γ_1 . Через незначну кількість інтерметалічних фаз їх ідентифікація з використанням рентгенодифракційного методу ускладнена. На рис. 4.26 порівняно дифрактограму Zn-9,4% Fe сплаву, який містить ϵ -фазу, з дифрактограмою Zn-0,88% Fe сплаву, який, судячи з його анодної поведінки, містить ще й фазу інтерметалічної сполуки. Як видно з рис. 4.26, на дифрактограмі Zn-0,88% Fe наявні низькоінтенсивні рефлекси Γ -фази, які відсутні на дифрактограмі Zn-9,4% Fe. Отже, згідно з більш детальним аналізом дифрактограм, до складу сплаву Zn-0,88% Fe входить інтерметалічна Γ -фаза.

Фазовий склад Zn-Fe сплавів, визначений на підставі зіставлення даних рентгенофазового аналізу і даних анодної лінійної вольтамперометрії в лужних розчинах, наведено в табл. 4.10. Таким чином, виявлені закономірності анодної

поведінки сплавів на основі цинку в лужних розчинах залежно від їх фазового складу дозволили уточнити фазову будову електролітичних сплавів. Використання лише рентгенофазового методу не дозволило провести фазову ідентифікацію сплавів через малу кількість деяких їх складових.

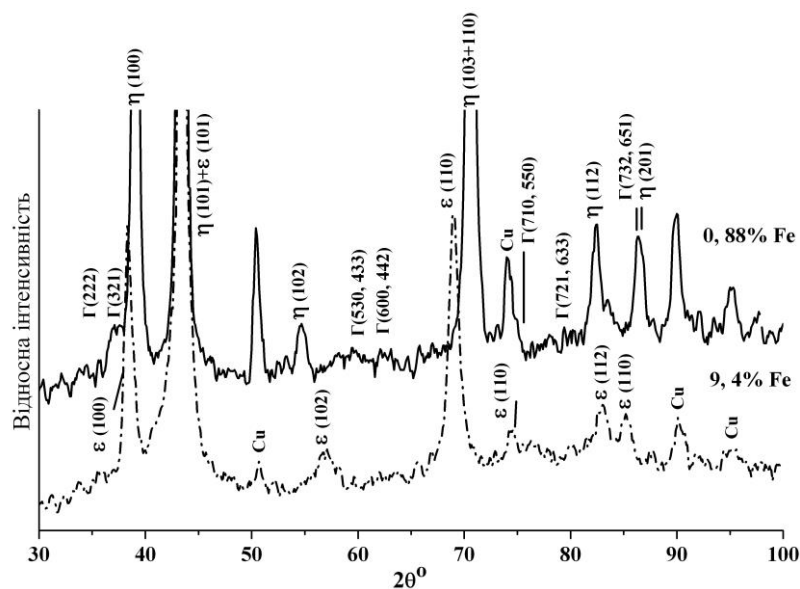


Рис. 4.26. Рентгенограми сплавів Zn-0,88% Fe і Zn-9,4% Fe

Починаючи з робіт Swathirajan S. [140] і до теперішнього часу [233] для фазової ідентифікації електролітичних цинкових сплавів широко використовується лінійний стріпінг-вольтамперометричний аналіз, суть якого полягає в послідовному анодному розчиненні компонентів і фаз, що містяться в сплавах. На стріпінг-вольтамперограмах кожному компоненту сплаву повинний відповідати свій пік. Для реєстрації стріпінг-вольтамперограм на покриттях з цинкових сплавів традиційно підбирають умови, за яких відбувається повне розчинення покриття. Для цього електроосаджують дуже тонкі шари, найчастіше не більше, ніж 1 мкм, а анодні вольтамперограми реєструють у агресивних розчинах, у яких під час анодної поляризації відбувається активне розчинення компонентів сплавів не обтяжене пасиваційними явищами.

Вольтамперограми анодного розчинення тонких (до 1 мкм) покриттів із цинкових сплавів у 1 моль/л розчині NaCl наведено на рис. 4.27, з якого видно, що в разі незначної кількості фази її ідентифікація цим методом або утруднена, або зовсім неможлива. Таким чином, використання розчину луку замість традиційних

для стріпінг-вольтамперометрії розчинів полегшує фазову ідентифікацію. До того ж дозволяє використовувати товстіші шари гальванічних покриттів, що виключає вплив підкладки на результати фазової ідентифікації. Так, цинк може утворювати поверхневі сплави з матеріалом підкладки [234].

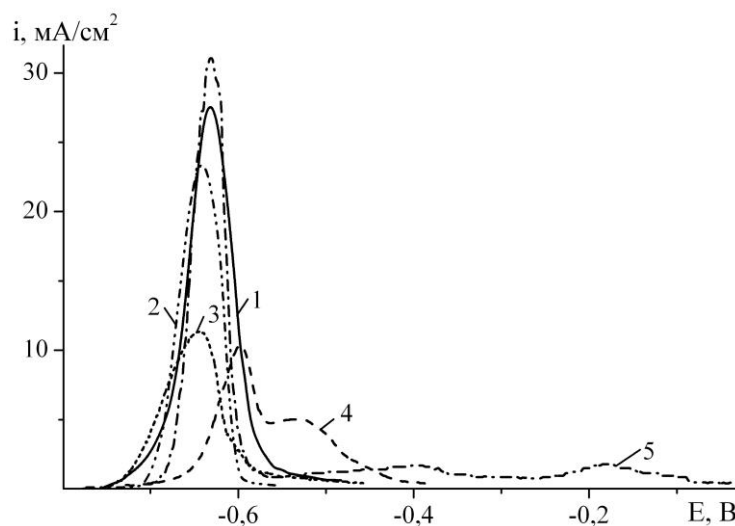


Рис. 4.27. Анодні вольтамперограми сплавів: Zn-0,26% Co (1); Zn-0,27% Fe (2); Zn-0,88% Fe (3); Zn-3,5% Fe (4) Zn-5,0% Ni (5). $C_{\text{NaCl}} = 1,0$ моль/л. Швидкість розгортки потенціалу 1 мВ/с

4.6 Вплив фазового складу сплавів на їх корозійні властивості

Відповідно до даних анодної поведінки сплавів цинку в лужних розчинах, електрохімічні властивості сплавів у значній мірі залежать від їх фазової будови. Корозійна поведінка сплавів також буде визначитися їх фазовим складом.

Виконано корозійно-електрохімічне дослідження покриттів гальванічними Zn-Ni сплавами з різною фазовою будовою: гомогенних сплавів, які складаються або з твердого розчину, або з інтерметалічної сполуки; гетерогенних сплавів, які складаються з фази чистого цинку й інтерметаліду, в стандартному середовищі 3% розчину NaCl (рис. 4.28). Введення до цинкового покриття нікелю привело до зсуву стаціонарного потенціалу в бік більш додатних значень. До того ж цей зсув залежить не тільки від хімічного складу покриття, але й від фазового складу. Для гомогенного сплаву стаціонарний потенціал має більш додатне значення, ніж для

гетерогенного сплаву з таким самим вмістом нікелю. Найбільше значення стаціонарного потенціалу спостерігається для Zn-17,5% Ni сплаву, який складається з інтерметаліду (γ -фази). Це значення залишається більш електровід'ємним порівняно з стаціонарним потенціалом сталі в розчині NaCl ($-0,3$ В), що забезпечує катодний захист сталевих виробів.

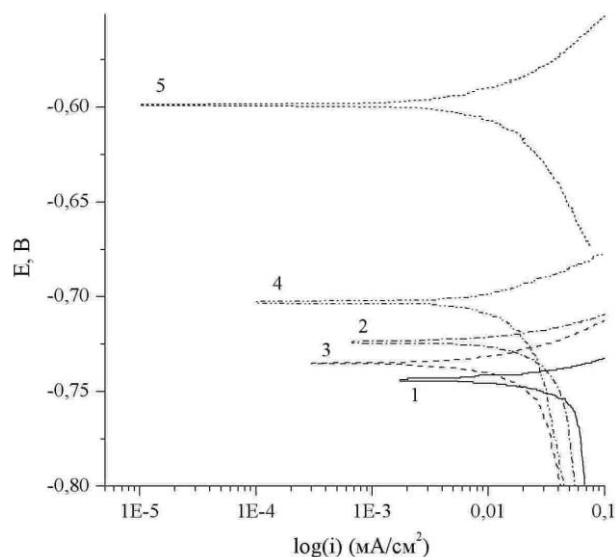


Рис. 4.28. Тафельські залежності: 1 – Zn; 2 – Zn-1,1% Ni (Zn + нікельвмісна фаза); 3 – Zn-5% Ni (Zn + γ -фаза); 4 – Zn-1,1% Ni (η -фаза); 5 – Zn-17,5% Ni (γ -фаза) в 3% розчині NaCl

Згідно з отриманими величинами струму корозії $i_{\text{кор}}$ (табл. 4.11), корозійні властивості сплавів у більшій мірі, ніж вмістом легуючої домішки, визначається

Таблиця 4.11

Струми корозії покриттів Zn і Zn-Ni

Вміст нікелю, ат%	Фазовий склад	$i_{\text{кор.}}$, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
0	Zn	$8,5 \pm 0,8$
1,1	Zn + нікельвмісна фаза	$8,0 \pm 0,8$
5,0	Zn + γ -фаза	$7,5 \pm 0,3$
1,1	η -фаза	$6,5 \pm 0,5$
17,5	γ -фаза	$2,5 \pm 0,4$

їх фазовим складом. Так, сплави з однаковим вмістом нікелю, але відмінні за фазовим складом, характеризуються й відмінними значеннями струмів корозії.

Якщо прослідкувати характер зміни $i_{\text{кор}}$ Zn-Ni сплавів від їх фазового складу, то можна бачити, що гомогенні сплави характеризуються нижчими струмами корозії, ніж гетерогенні. Корозійно найстійкішим виявився сплав, що складається з гомогенної інтерметалічної фази. У разі електрокристалізації гетерогенних сплавів Zn-Ni, їх корозійна стійкість з вмістом нікелю змінюються мало.

Таким чином, характер впливу фазової будови на анодну поведінку сплавів на основі цинку в лужних середовищах узгоджується з характером впливу фазової будови сплавів на їх корозійну поведінку в розчинах NaCl.

На підставі аналізу анодних процесів на цинкових сплавах залежно від їх фазового складу зроблені такі висновки.

Найменших змін анодні поляризаційні характеристики цинку зазнають у разі введення до його складу незначної кількості додаткового металу (до 1–4%). Вже за незначної кількості легуючого металу хід анодних поляризаційних характеристик цинкових сплавів у лужних розчинах залежить від фазової будови сплавів. Так, характерною особливістю гомогенної η -фази є те, що спад анодного струму перед повною пасивацією настає за більш додатних значень електродних потенціалів, ніж у разі індивідуального цинку і гетерогенних сплавів. У разі утворення механічних сумішей вплив додаткового металу на анодне розчинення і пасивацію цинку полягає в перерозподілі вкладів парціальних стадій у сумарний анодний процес.

На основі кінетичної схеми анодного розчинення цинку в лужних розчинах запропоновано модель анодного розчинення цинкових сплавів, які утворюють безперервний ряд твердих розчинів типу η -фази. Модель враховує: зниження парціальних вільних енергій Гіббса компонентів сплаву в результаті утворення твердих розчинів, що приводить до збільшення парціальних потенціалів компонентів сплаву порівняно з потенціалами чистих металів; зменшення в ході анодної поляризації через селективне розчинення цинку його атомної частки i , як наслідок, зміну парціального електродного потенціалу цинку в сплаві і величини

анодного струму. Запропонована математична модель дозволяє пояснити явища, які спостерігаються експериментально, а саме: збільшення значень потенціалу корозії і потенціалів пасивації сплавів порівняно з чистим цинковим покриттям; збільшення різниці між потенціалами повної пасивації сплавів і цинкових покриттів порівняно з різницею між їх потенціалами корозії; зниження величин анодних струмів з підвищенням вмісту легуючого компонента в сплавах і зі збільшенням електродного потенціалу в ході анодної поляризації.

Інтерметалічні сполуки цинку з металами родини Феруму, які найчастіше можна одержати під час електроосадження, зазвичай мають кристалічну структуру, яка відрізняється від структури цинку. Зниження парціальних вільних енергій Гіббса в разі утворення інтерметалічних сполук, а отже і збільшення парціального потенціалу цинкової складової в сплаві, суттєвіше, ніж у разі утворення твердих розчинів. Зазначене викликає суттєві зміни електрохімічних властивостей інтерметалічних сполук цинку порівняно з індивідуальним цинком.

Особливості анодних процесів на інтерметалічних фазах цинку встановлено на прикладі сплавів Zn-(16,0–17,5)% Ni. Утворення інтерметалічної сполуки привело до суттєвого гальмування активного розчинення Zn з поверхні сплавів порівняно з чистим цинком і до зменшення максимальних анодних струмів. Анодна і, Е-крива інтерметаліду суттєво зміщена відносно кривої цинку в бік більш додатних значень потенціалів.

Виявлено більшу розтягнутість анодної поляризаційної характеристики інтерметалічної фази по осі потенціалів порівняно з цинком, яку пояснено зміною атомної частки легуючого металу в поверхневому шарі в процесі анодної поляризації, а також хімічною і структурною неоднорідністю γ -фази за мікрорельєфом і товщиною покриття.

Показано, що анодне розчинення інтерметалічних фаз підпорядковується кінетичній схемі анодного розчинення цинку. Розраховано параметри K_i , k_i і β_i , з аналізу яких видно, що сплавоутворення приводить до зменшення термодинамічних величин стадій утворення оксигеновмісних сполук цинку, що пов'язано зі зниженням парціальної вільної енергії цинкової складової в сплаві.

Константи швидкості електрохімічних стадій, знайдені для Zn-Ni покриттів, значно менші за відповідні значення для цинкового покриття. Швидкість стадії хімічного розчинення $Zn(OH)_2$ практично не змінилась.

На прикладі гетерогенних сплавів Zn-Sn і Zn-Ni, які складаються з суміші металів (Zn-Sn) або з суміші металу й інтерметалічної сполуки (Zn-Ni), показано, що їх анодна поведінка в широкому діапазоні концентрацій компонентів визначається анодною поведінкою їх складових фаз. На анодних кривих гетерогенних сплавів наявні максимуми, які відповідають анодній поведінці фази цинку й фази, яка містить додатковий метал. Стаціонарні потенціали гетерогенних сплавів практично збігаються зі стаціонарним потенціалом цинкового покриття.

Під час анодної поляризації гетерогенних сплавів більш благородний компонент розчиняється і пасивується за більш від'ємних значень електродних потенціалів, ніж у індивідуальному стані, що пояснюється утворенням у результаті селективного розчинення цинку поверхневого шару, збагаченого більш електрододатним компонентом, нерівноважними вакансіями і структурними дефектами. Унаслідок чого кристалічна структура сплаву набуває надлишкову енергію.

На підставі кінетичних схем анодного розчинення Zn і Sn в лужних розчинах одержане рівняння поляризаційної кривої Zn-Sn сплавів. Згідно з розрахунками, константи рівноваги стадій за участю цинкової складової сплавів не змінились порівняно з чистим цинком. Значення константи рівноваги стадії утворення SnOH зі збільшенням вмісту Zn в сплавах зростає, що викликано підвищенням термодинамічної активності олов'яної компоненти сплаву через попереднє селективне розчинення Zn. Константи швидкості стадій електрохімічного розчинення ZnOH або SnOH для сплавів, зазвичай, більші за відповідні значення для окремих металів.

Зі зіставлення структурних характеристик п'яти Zn-1,1% Ni сплавів, електроосаджених з різних за складом електролітів, і їх електрохімічної поведінки випливає, що морфологія, текстура, величина, форма і дефекти кристалітів

суттєво не впливають на хід анодних вольтамперних характеристик. Серед досліджених структурних характеристик сплавів першорядним фактором, який визначає електрохімічні властивості сплавів, є фазовий склад.

На підставі аналізу анодних поляризаційних характеристик сплавів Zn-(0,3–9,4)% Fe і даних рентгенодифракційного методу визначено фазовий склад цих сплавів. На підставі лише дифракційного методу це зробити неможливо, через незначну кількість деяких фазових складових. Показано також, що анодна вольтамперометрія цинкових покриттів, виконана в лужних розчинах, має переваги перед традиційною стріпінг-вольтамперометрією.

У складі електролітичних Zn-Fe сплавів виявлено фазу гексагональної будови, яка відсутня на рівноважній діаграмі стану. На підставі аналізу кристалографічних і електронних характеристик Zn-Fe сплавів цю фазу ідентифіковано як електронну фазу типу ϵ . Вміст Fe в цій фазі значно перевищує його вміст у термодинамічно рівноважному первинному твердому розчині (η -фазі) (9,4% і 0,001%, відповідно). Також значно відрізняються між собою параметри їх кристалічних ґраток і анодні поляризаційні характеристики. Припущено, що ϵ -фаза є неупорядкованим твердим розчином, упорядкування якого приведе до утворення δ -фази з гексагональною надструктурою.

Фазовий склад досліджуваних у роботі електролітичних сплавів цинку з металами родини Феруму відрізняється від фазового складу відповідних сплавів, одержаних у термодинамічно рівноважних умовах. Зокрема, під час електроосадження одержано η -фази, вміст легуючого металу в яких перевищує його розчинність у металургійних сплавах. Концентраційні діапазони, за яких в електролітичних сплавах спостерігається та чи інша фаза, не збігаються з відповідними діапазонами фазових діаграм. Також, електроосадженням можливо одержати фази, які відсутні на діаграмах стану.

Корозійно-електрохімічними дослідженнями в 3% розчині NaCl покриттів Zn-Ni показано, що струми корозії, визначені для сплавів з однаковим вмістом нікелю, але з різним фазовим складом, відрізняються між собою. Корозійно найстійкішим виявився сплав, що складається з гомогенної інтерметалічної фази.

Корозійна стійкість гетерогенних сплавів Zn-Ni практично не відрізняється від корозійної стійкості чистого цинкового покриття.

Результати цього розділу опубліковані в роботах [218, 235–245].

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано узагальнену кінетичну схему анодних процесів на цинку й олові в лужних розчинах, згідно з якою на їх поверхні послідовно формуються адсорбовані оксигеновмісні сполуки: MeOH , Me(OH)_2 , $\text{MeO} + \text{MeO}_2$. Анодне розчинення металів відбувається через електрохімічне й хімічне розчинення MeOH і Me(OH)_2 . Сформульовано математичні моделі, на підставі яких знайдені термодинамічні і кінетичні параметри процесів анодного розчинення цинку й олова, які узгоджуються з експериментом.

2. Сформульовано кінетичну й математичну моделі анодних процесів, які відбуваються на нікелевому електроді в кислих сульфатних розчинах. Встановлено, що кінетична модель дійсна й для лужних розчинів у разі врахування утворення NiO(OH) замість NiO_y ($1 < y < 2$) і зміни домінуючої форми іонів нікелю в розчині.

3. Виявлено, що хід анодних поляризаційних характеристик цинкових сплавів у лужних розчинах уже за малих концентрацій легуючої домішки (до 2 ат%) залежить від фазової будови сплавів. Зокрема, характерною особливістю гомогенної η -фази є те, що спад анодного струму перед повною пасивацією настає за більш додатних значень електродних потенціалів, ніж у разі індивідуального цинку і гетерогенних сплавів. Для гетерогенних сплавів спостерігається перерозподіл струмів парціальних стадій цинкової складової порівняно з індивідуальним цинком.

4. Показано, що анодні процеси на твердих розчинах і інтерметалічних фазах цинкових сплавів підпорядковуються кінетичним закономірностям анодного розчинення і пасивації індивідуального цинку. Сплавотворення викликає зміни термодинамічних і кінетичних характеристик початкових стадій анодного розчинення цинку. Для інтерметалічних фаз виявлено зниження констант рівноваги стадій утворення оксигеновмісних сполук, що пов'язано зі зменшенням парціальної вільної енергії цинкової складової в сплаві порівняно з чистим цинком, і зменшення констант швидкості електрохімічних стадій.

5. Анодні процеси на механічних сумішах у широкому діапазоні концентрацій компонентів визначаються анодними процесами за участю їх фазових складових. На поляризаційних залежностях гетерогенних Zn-Sn сплавів з вмістом Zn від 14 до 79 ат% спостерігаються максимуми струму, які характерні для анодних процесів за участю як цинку, так і олова. Показано, що зі збільшенням вмісту цинку в Zn-Sn сплавах спостерігається зростання величини термодинамічної константи стадії утворення олова моногідроксиду. Цей ефект обумовлений підвищенням термодинамічної активності олова в сплаві в результаті знецинкування. Константи швидкості електрохімічних стадій, визначені для сплавів, зазвичай, більші за відповідні значення для окремих металів.

6. Показано, що серед структурних характеристик першорядним фактором, який визначає електрохімічні властивості сплавів, є їх фазовий склад. Інші досліджені структурні характеристики (морфологія, текстура, розмір кристалітів, мікронапруженість і щільність дислокацій) суттєво не впливають на хід анодних вольтамперних залежностей Zn-1,1 ат% Ni сплавів у лужних розчинах.

7. Показана можливість фазової ідентифікації електролітичних цинкових сплавів на підставі їх анодних вольтамперних залежностей у лужних розчинах.

8. У складі електролітичних Zn-(0,3–9,4) ат% Fe сплавів виявлено ϵ -фазу, яка відсутня на рівноважній діаграмі стану. Зроблено припущення, що ϵ -фаза є неупорядкованою δ -фазою Zn-Fe сплавів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Fontenay F. Electrodeposited zinc and zinc alloy coatings and their corrosion resistance. Part 1 / F. Fontenay // *Galvanotechnik*. – 2002. – Vol. 93, №10. – P. 2534–2541.
2. Alfantazi A. M. Corrosion Properties of Pulse-Plated Zinc-Nickel Alloy Coatings / A. M. Alfantazi, U. Erb // *Corrosion*. – 1996. – Vol. 52, N 11. – P. 880–888.
3. Baldwin K. R. The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings / K. R. Baldwin, M. J. Robinson, C. J. E. Smith // *Corros. Sci.* – 1993. – Vol. 35, N 5–8. – P. 1267–1272.
4. Wilcox G. D. Electrodeposited zinc alloy coatings / G. D. Wilcox, D. R. Gabe // *Corros. Sci.* – 1993. – Vol. 35, N 5–8. – P. 1251–1258.
5. Baker R. G. Zinc-nickel alloy electrodeposits: rack plating / R. G. Baker, C. A. Holden // *Plat. Surfase Finish*. – 1985. – Vol. 72, N 3. – P. 54–57.
6. Short N. R. Corrosion resistance of electroplated zinc alloy coating / N. R. Short, A. Abibsi, J. K. Dennis // *Trans. Inst. Metal. Finish.* – 1989. – Vol. 37, N 3. – P. 73–77.
7. Zinc-nickel codeposition in ammonium baths / M. Benballa, L. Nils, M. Sarret, C. Muller // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – Vol. 123, N 1. – P. 55–61.
8. Sohi M. H. Study of the corrosion properties of zinc-nickel alloy electrodeposits before and after chromating / M. H. Sohi, M. Jalali // *J. Mater. Process. Technol.* – 2003. – Vol. 138. P. 63–66.
9. Byk T. V. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings / T. V. Byk, T. V. Gaevskaya, L. S. Tsybul'skaya // *Surf. Coat. Technol.* – 2008. – Vol. 202. – P. 5817–5823.
10. 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.
11. Siitari D. W. Corrosion of Ni-Zn Electrodeposited Alloy / D. W. Siitari, M. Sagiya, T. Hara // *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.* – 1983. – Vol. 23. – P. 959–966.

12. Fratesi R. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production / R. Fratesi, G. Roventi // *Surf. Coat. Technol.* – 1996. – Vol. 82, N 1–2. – P. 158–164.

13. Baldwin K. R. Corrosion rate measurements of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings / K. R. Baldwin, M. J. Robinson, C. J. E. Smith // *Corros. Sci.* – 1994. – Vol. 36, N 7. – P. 1115–1131.

14. Characterization of zinc–nickel alloys obtained from an industrial chloride bath / G. Barceló, E. García, M. Sarret, C. Müller, J. Pregonas // *J. Appl. Electrochem.* – 1998. – Vol. 28, N 10. – P. 1113–1120.

15. 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.

16. Electrodeposition of zinc-nickel alloys from chloride solution / L. Felloni, R. Fratesi, E. Quadrini, G. Roventi // *J. Appl. Electrochem.* – 1987. – Vol. 17, N 3. – P. 574–582.

17. Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys / M. Pushpavanam, S. R. Natarajan, K. Balakrishnan, L. R. Sharma // *J. Appl. Electrochem.* – 1991. – Vol. 21, N 7. – P. 642–645.

18. Corrosion behaviour of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by E.I.S. / L. Fedrizzi, L. Ciaghi, P. L. Bonora, R. Fratesi, G. Roventi // *J. Appl. Electrochem.* – 1992. Vol. 22, N 3. – P. 247–254.

19. Selskis A. AFM and XRD Techniques in Zn Corrosion Behaviour Studies / A. Selskis, R. Ramanauskas, P. Quintana, A. I. Oliva // *Acta Microscopica.* – 1998. – Vol. 7, N 2. – P. 34–40.

20. Dargis R. G. Zinc-Alloy Electroplates as Functional Finishes / G. R. Dargis // *Products Finishing.* – 1990. – P. 43–53.

21. Budman E. Zinc Alloy Plating / E. Budman, R. R Szelove // *Metal Finishing.* – 2000. – Vol. 98, N 1. – P. 334–339.

22. Brooman E. W. Corrosion Behavior of Environmentally Acceptable Alternatives to Cadmium and Chromium Coatings: Cadmium, Part I / E. W. Brooman // *Metal Finishing.* – 2000. – Vol. 98, N4. – P. 42–44.

23. Short N. R. Electrochemical studies on the corrosion of a range of zinc alloy coated steel in alkaline solutions / N. R. Short, S. Zhou, J. K. Dennis // *Surf. Coat. Technol.* – 1996. – Vol. 79, N 1–3. – P. 218–224.

24. Zinc-iron alloy electroplating on strip steel / T. Adaniya, T. Hara, M. Sagiya, T. Honma, T. Watanabe // *Plat. Surf. Finish.* – 1985. – Vol. 72. – P. 52–56.

25. Цинкование: справочник / Под ред. Е. В. Проскурина. – М. : Metallurgiya, 1988. – 528 с.

26. Электроосаждение сплава Zn-Fe / Ф. И. Данилов, В. А. Попович, В. И. Городецкий, К. М. Сидоренко, Н. А. Дорофеева, Т. В. Олейниченко // *Прикл. электрохимия. Гальванотехника: Межвуз. сб.* – Казань, 1988. – С. 48–43.

27. Sagiya M. Electrochemical behavior of electrodeposited zinc-iron alloys in 5% NaCl solution / M. Sagiya, A. Hiraya, T. Watanabe // *J. Iron Steel Inst. Jpn.* – 1991. – Vol. 77. – P. 244–250.

28. Johnson T. Possibilities of improving the corrosion resistance of zinc coatings by alloying / T. Johnson, V. Kuccera // *Intergalva 82. – Proc. 13th Int. Galvanis. Conf.* – London, 1982. – P. 4711–4716.

29. Sard R. Advances in functional zinc and zinc alloy coatings / R. Sard // *Plat. Surf. Finish.* – 1987. – Vol. 74, N 2. – P. 30–34.

30. Shears A. P. Zinc-cobalt deposits from an acid chloride electrolyte / A. P. Shears // *Trans. Inst. Metal Finish.* – 1989. – Vol. 67, N 3. – P. 67–69.

31. Vogel R. Zink-Eisen, Zink-Kobalt und Nachbehandlungsverfahren in der Praxis / R. Vogel, B. Sonntag // *Galvanotechnik.* – 2001. – Vol. 92, N 11. – P. 2970–2976.

32. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings / R. Ramanauskas, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pomés, M. A. Pech-Canul // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – Vol. 92, N 1–2. – P. 16–21.

33. Corrosion resistance of Zn-Co alloy coatings / R. Fratesi, G. Roventi, C. Branca, S. Simoncini // *Surf. Coat. Technol.* – 1994. – Vol. 63, N 1–2. – P. 97–103.

34. 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.

35. Cobalt-rich Zn-Co alloys: electrochemical deposition, structure and corrosion resistance / S. Lichušina, A. Chodosovskaja, A. Sudavičius, R. Juškėnas, D. Bučinskienė, A. Selskis, E. Juzeliūnas // *Chemija.* – 2008. – Vol. 19, N. 1. P. 25–31.

36. Corrosion Study of Electrodeposited Zn and Zn-Co Coatings in Chloride Medium / P. De Lima-Neto, A. N. Correia, R. P. Colares, W. S. Araujo // *J. Braz. Chem. Soc.* 2007. – Vol. 18, N 6. – P. 1164–1175.

37. 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.

38. Шестаков М. А. Прогнозирование структуры и получение электролитических сплавов цинк-никель, цинк-кобальт с повышенными коррозионно-защитными свойствами : автореф. дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.04 «физическая химия» / М. А. Шестаков. – Тюмень : ТюмГНГУ, 2007. – 23 с.

39. Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1 / Ed. P. Franke, D. Neuschütz, Scientific Group Thermodata Europe. – Springer Berlin Heidelberg, 2007. – Vol. 19B5. – 365 p.

40. Binary systems. Part 3: Binary Systems from Cs-K to Mg-Zr / Ed. P. Franke, D. Neuschütz, Scientific Group Thermodata Europe. – Springer Berlin Heidelberg, 2005. – Vol. 19B3 – 309 p.

41. Raghavan V. Fe-Zn (Iron-Zinc) / V. Raghavan // *J. Phase Equilibria.* – 2003. – Vol. 24, N 6. – P. 544–545.

42. Investigation of nanocrystalline zinc-nickel alloy coatings in an alkaline zincate bath / G. Y. Li, J. S. Lian, L. Y. Niu, Z. H. Jiang // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – Vol. 191, N 1. – P. 59–67.

43. Bruet-Hotellaz. Structure of zinc-nickel alloy electrodeposits / Bruet-Hotellaz, J. P. Bonino, A. Rousset // *J. Mater. Sci.* – 1999. – Vol. 34, N 4. – P. 881–886.

44. Bories C. Structure and thermal stability of zinc-nickel electrodeposits / C. Bories, J-P. Bonino, A. Rousset // *J. Appl. Electrochem.* – 1999. – Vol. 29, N 9. – P. 1045–1051.

45. Lin C. S. Microstructure and Formability of ZnNi Alloy Electrodeposited Sheet Steel / C. S. Lin, H. B. Lee, S. H. Hsieh // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2000. – Vol. 31A. – P. 475–485.

46. Brooks I. Hardness of electrodeposited microcrystalline and nanocrystalline γ -phase Zn-Ni alloys / I. Brooks, U. Erb // *Scripta Mater.* – 2001. – Vol. 44, N 5. – P. 853–858.

47. Fratesi R. Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings from a chloride bath containing NH_4Cl / R. Fratesi, G. Roventi // *J. Appl. Electrochem.* – 1992. – Vol. 22, N 7. – P. 657–662.

48. Elkhatabi F. Chemical and phase compositions of zinc+nickel alloys determined by stripping techniques / F. Elkhatabi, M. Sarret, C. Muller // *J. Electroanal. Chem.* – 1996. – Vol. 404, N 1. – P. 45–53.

49. Properties of Zn-Ni alloy deposits from ammonium baths / G. Barceló, J. García, M. Sarret, C. Müller, J. Pregonas // *J. Appl. Electrochem.* – 1994. – Vol. 24, N 12. – P. 1249–1255.

50. Studies of phase composition of Zn-Ni alloy obtained in acetate-chloride electrolyte by using XRD and potentiodynamic stripping / A. Petrauskas, L. Grincevičienė, A. Češūnienė, R. Juškėnas // *Electrochim. Acta.* – 2005. – Vol. 50. – P. 1189–1196.

51. Zn/Ni Electrodeposition on Low Carbon Steel Substrate / H. Ohtsubo, H. Sogo, K. Nakai, Y. Ohmori // *ISIJ Int.* – 1997. – Vol. 37, N 5. – P. 512–518.

52. Kondo K. Morphology and Microstructure of Electrodeposited Zinc-Nickel Binary Alloys / K. Kondo // *Tetsu-to-Hagané* – 1991. – Vol. 77, N 7. – P. 886–891.

53. Giridhar J. Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips. I: Alloy electrodeposition and adhesion of coatings to natural rubber compounds / J. Giridhar, W. van Ooij // *Surf. Coat. Technol.* – 1992. – Vol. 52, N 1. – P. 17–30.

54. Ikeda K. An analysis of corrosion cracking phenomena of electrodeposited Zn-Ni alloy layers / K. Ikeda, Satoh H. // *J. Iron Steel Inst. Jpn.* – 1991. – Vol. 77. – P. 1162–1168.

55. Electrodeposition of Zn-Ni protective coatings from sulfate-acetate baths / E. Beltowska-Lehman, P. Ozga, Z. Swiatek, C. Lupi // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – Vol. 151–152. – P. 444–448.

56. Influence of structural factor on corrosion rate of functional Zn-Ni coatings / E. Beltowska-Lehman, P. Ozga, Z. Swiatek, C. Lupi // *Crystal Engineering.* – 2002. – Vol. 5, N 3–4. – P. 335–345.

57. de Oliveira E. M. ZnNi alloy electrodeposition from acid baths containing sorbitol or glycerol and characterization of ZnNi deposits / E. M. de Oliveira, W. Rubin, I. A. Carlos // *J. Appl. Electrochem.* – 2009. – Vol. 39, N 8. – P. 1313–1321.

58. 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.

59. Electroplating of zinc-nickel binary alloys from acetate baths / S. S. Abd El Rehim, E. E. Fouad, S. M. Abd El Wahab, H. Hassan Hamdy // *Electrochim. Acta.* – 1996. – Vol. 41, N 9. – P. 1413–1418.

60. Muller C. Complexing agents for a Zn-Ni alkaline bath / C. Muller, M. Sarret, M. Benballa // *J. Electroanal. Chem.* – 2002. – Vol. 519, N 1-2. – P. 85–92.

61. Residual Stress and Other Structural Characteristics of Electroplated ZnNi Alloys / E. Garcia, M. Sarret, C. Muller, J. A. Ortega // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol. 149, N 5. – P. C284–C288.

62. Шевляков И. А. Особенности электроосаждения сплава цинк-никель из щелочного полилигандного электролита : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.05 «электрохимия» / И. А. Шевляков. – Днепропетровск : УДХТУ, 2000. – 136 с.

63. Gomez E. Electrodeposition of zinc-iron alloys. II. Relation between the stripping results and ex-situ characterization / E. Gomez, X. Alcobe, E. Valles // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – Vol. 475. – P. 66–72.

64. Drewien C. A. Structure of As-Deposited and Heat-Treated Iron-Zinc Coatings from Chloride Bath / C. A. Drewien, J. I. Goldstein, A. R. Marder // 123. annual meeting of the Minerals, Metals and Materials Society. – San Francisco, 1994. – Доступный з: <http://www.osti.gov/bridge/product.biblio.jsp?query_id=0&page=0&osti_id=10102434>.

65. Kondo K. Crystal structure and morphology of electrodeposited zinc-iron binary alloys / K. Kondo, S. Hinotani, Y. Ohmori // J. Appl. Electrochem. – 1988. – Vol. 18, N 1. – P. 154–161.

66. Structure of Electrodeposited Zn-Fe Alloy in the Zinc Rich Region / T. Fujieda, A. Nsganawa, M. Toyota, S. Higuchi, S. Takahashi // ISIJ International. – 1992. – Vol. 32, N 9. – P. 1044–1046.

67. Structures of Electrodeposited Fe-Zn Alloys / Y. Shima, S. Terasaka, K. Nakaoka, T. Hara, T. Honma // Tetsu-to-Hagane. – 1986. – Vol. 72, N 8. – P. 954–960.

68. Morphology of Electrodeposited Zn/Fe Crystals / Y. Ohmori, H. Ohtsubo, A. Matsumoto, K. Nakai // ISIJ International. – 1997. – Vol. 37, N. 4. – P. 404–411.

69. Kondo K. Morphology and Microstructure of Electrodeposited Zinc-Iron Binary Alloys / K. Kondo // ISIJ International. – 1989. – Vol. 29, N 6. – P. 517–523.

70. The Phase Composition and Workability of Electrodeposited Fe-Zn Alloy / T. Hara, T. Adaniya, M. Sagiya, T. Honma, A. Tonouchi, T. Watanabe, M. Ohmura // Transactions ISIJ. – 1983. – Vol. 23. – P. 954–958.

71. Sliding wear behaviour of zinc-iron alloy electrodeposits / C. N. Panagopoulos, P. E. Agathocleousa, V. D. Papachristosa, A. Michaelides // Surf. Coat. Technol. – 2000. – Vol. 123, N 1. – P. 62–71.

72. Kimoto M. Phase Transition of Electrodeposited Fe-Zn Alloy Film by Heating / M. Kimoto, S. Wakano, A. Shibuya // Tetsu-to-Hagane. – 1986. – Vol. 72, N 8. – P. 961–967.

73. Mechanical behaviour of Zn-Fe alloy coated mild steel / C. N. Panagopoulos, E. P. Georgiou, P. E. Agathocleous, K. I. Giannakopoulos // Mater. Design. – 2009. – Vol. 30, N 10. – P. 4267–4272.

74. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Fe alloys / J. B. Bajat, V. B. Miskovic-Stankovic, M. D. Maksimovic, D. M. Drazic, S. Zec // J. Serb. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 69, N 10. – P. 807–815.

75. Narasimhamurthy V. Physico-chemical properties of Zn-Fe alloy deposits from an alkaline sulphate bath containing triethanolamine / V. Narasimhamurthy, B. S. Sheshadri // J. Appl. Electrochem. – 1996. – Vol. 26, N1. – P. 90–94.

76. Gómez E. Characterisation of zinc+cobalt alloy phases obtained by electrodeposition / E. Gómez, X. Alcobe, E. Vallés // J. Electroanalyt. Chem. – 2001. – Vol. 505, N 1–2. – P. 54–61.

77. The Properties of Electrodeposited Zn-Co Coatings / J. Mahieu, K. De Wit, A. De Boeck, B. C. De Cooman // J. Mater. Eng. Perform. – 1999. – Vol. 8, N 5. – P. 561–570.

78. Influence of the alloying component on the protective ability of some zinc galvanic coatings / N. Boshkov, K. Petrov, D. Kovacheva, S. Vitkova, S. Nemska // Electrochim. Acta. – 2005. – N 1. – P. 77–84.

79. Composition of the corrosion products of galvanic alloys Zn–Co and their influence on the protective ability / N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, S. Nemska, G. Raichevsky. – Surf. Coat. Technol. – 2002. – Vol. 157. – P. 171–178.

80. Panagopoulos C. N. Sliding wear behaviour of zinc–cobalt alloy electrodeposits / C. N. Panagopoulos, K. G. Georgarakis, S. Petroutzakou // J. Mater. Process. Technol. – 2005. – Vol. 160, N 2. – P. 234–244.

81. Hayashi K. Morphology of Electrodeposited Zinc-Cobalt Binary Alloys / K. Hayashi, Z. Toanaka, K. Kondo // Tetsu-to-Hagane. – 1999. – Vol. 85, N 4. – P. 314–318.

82. Electrodeposition and characterization of thin layers of Zn–Co alloys obtained from glycinate baths / S. M. Rashwan, A. E. Mohamed, S. M. Abdel-Wahaab, M. M. Kamel // J. Appl. Electrochem. – 2003. – Vol. 33, N 11. – P. 1035–1042.

83. Gharahcheshmeh M. H. Pulse electrodeposition of Zn–Co alloy coatings obtained from an alkaline bath / M. H. Gharahcheshmeh, M. H. Sohi // Mater. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 134, N 2–3. – P. 1146–1152.

84. Corrosion behaviour of zinc-nickel coatings, electrodeposited on steel / M. Gavrilă, J. P. Millet, H. Mazille, D. Marchandise, J. M. Cuntz // *Surf. Coat. Technol.* – 2000. – Vol. 123, N 2–3. – P. 164–172.

85. Long Z. L. Characterization of black chromate conversion coating on the electrodeposited zinc-iron alloy / Z. L. Long, Y. C. Zhou, L. Xiao // *Appl. Surf. Sci.* – 2003. Vol. 218. – P. 123–136.

86. Hammami O. Influence of Zn-Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behaviour in chloride solution / O. Hammami, L. Dhouibia, E. Triki // *Surf. Coat. Technol.* – 2009. – Vol. 203, N 19. – P. 2863–2870.

87. Electrochemical deposition and characterization of Zn-Co alloys and corrosion protection by electrodeposited epoxy coating on Zn-Co alloy / J. B. Bajat, V. B. Miimekoviime-Stankoviime, M. D. Maksimoviime, D. M. Drimegiime, S. Zec. // *Electrochim. Acta.* – 2002. – Vol. 47, N 25. – P. 4101–4112.

88. Panagopoulos C. N. Adhesion and corrosion behaviour of Zn-Co electrodeposits on mild steel / C. N. Panagopoulos, D. A. Lagaris, P. C. Vatista // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 126, N 1–2. – P. 398–403.

89. Park H. The Microstructural Characterization of Electrogalvanized Zinc-Iron and Zinc-Nickel Coatings / H. Park, J. A. Szpunar // *Textur. Microstructur.* – 2000. – Vol. 34. – P. 119–146.

90. Seki A. Epitaxial Growth of Zn and Zn-Ni Electrodeposits on Steel Sheets / A. Seki, K. Kamei // *ISIJ Int.* – 1992. – Vol. 32, N 12. – P. 1306–1310.

91. Study of the structures of pulse plating Zn-Fe deposits / F. Y. Ge, S. K. Xu, S. B. Yao, S. M. Zhou // *Surf. Coat. Technol.* – 1997. – Vol. 88, N 1–3. – P. 1–4.

92. Ramanauskas R. Structural factor in Zn alloy electrodeposit corrosion / R. Ramanauskas // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. – Vol. 153, N 1. – P. 53–64.

93. Pulse and reverse plating effect on the structure and corrosion properties of Zn and Zn alloy coatings. 1. Zn-Ni / L. Gudaviėiūtė, A. Kaliniėenko, R. Juėkėnas, R. Ramanauskas // *Chemija.* – 2004. – T. 15, N 4. – P. 22–28.

94. Kautek W. Transition metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloy coatings / W. Kautek, M. Sahre, W. Paatsch // *Electrochim. Acta.* – 1994. – Vol. 39, N 8–9. – P. 1151–1157.

95. Semiconductor Properties of Passive Films on Zn, Zn-Co, and Zn-Ni Substrates / J. R. Vilche, K. Juttner, W. J. Lorenz, W. Kautek, W. Paatsch, M. H. Dean, U. Stimming // *J. Electrochem. Soc.* – 1989. Vol. 136, N 12. – P. 3773–3779.

96. An electrochemical impedance spectroscopy study of passive zinc and low alloyed zinc electrodes in alkaline and neutral aqueous solutions / A. E. Bohe, J. R. Vilche, K. Jüttner, W. J. Lorenz, W. Kautek, W. Paatasch // *Corros. Sci.* – 1991. – Vol. 32, N 5–6. – P. 621–633.

97. Miyoshi Y. Fundamental Research on Corrosion Resistance of Precoated Steel Sheets for Automobiles / Y. Miyoshi, J. Oka, S. Maeda // *Trans. ISIJ.* – 1983. – Vol. 23. – P. 974–983.

98. Effect of corrosion products on the atmospheric corrosion of electrodeposited zinc and zinc alloy coatings / R. Ramanauskas, P. Quintana, P. Bartolo-Perez, L. Diaz-Ballote // *Corros. (Houston)* – 2000. – Vol. 56, N 6. – P. 588–597.

99. Leidheiser H. Cobalt and Nickel Cations as Corrosion Inhibitors for Galvanized Steel / H. Leidheiser, I. Suzuki // *J. Electrochem. Soc.* – 1981. – Vol. 128, N 2. – P. 242–249.

100. Corrosion Behavior of Zinc-Nickel Alloy Electrodeposited Coatings / F. J. Fabri Miranda, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos, O. E. Barcia, R. Wiart // *Corrosion* – 1999. – Vol. 55, N 8. – P. 732–742.

101. Suzuki I. Corrosion-Resistant Coatings Technology / I. Suzuki. – New York : Marcel Dekker, Inc., 1989. – 266 p.

102. Eliaz N. Electroplating and characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys / N. Eliaz, K. Venkatakrishna, A. Chitharanjan Hegde // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – Vol. 205. – P. 1969–1978.

103. Bajat J. B. Electrochemical deposition and corrosion stability of Zn–Co alloys / J. B. Bajat, S. Stankovic, B. M. Jokic // *J. Solid State Electrochem.* – 2009. – Vol. 13, N 5. – P. 755–762.

104. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов // И. К. Маршаков, А. В. Введенский, В. Ю. Кондрашин, Г. А. Боков. – Воронеж : Изд-во: Воронеж. ун-та, 1988. – 204 с.

105. Evaluation of the corrosion behavior of galvanized steel in chloride aqueous solution and in tropical marine environment / P. S. G. da Silva, A. N. C. Costa, O. R. Mattos, A. N. Correia, P. de Lima-Neto // *J. Appl. Electrochem.* – 2006. – Vol. 36, N 3. – P. 375–383.

106. Райчевски Г. М. Коррозионно-электрохимическое поведение гальванических покрытий / Г. М. Райчевски // *Итоги науки и техники. Сер. корр. и защ. от корр.* – 1989. – Т. 15. – С. 3–82.

107. Roshanghias A. The effects of pulse plating variables on morphology and corrosion behavior of Zn–Fe alloy coatings / A. Roshanghias, M. H. Sohi. // *J. Coat. Technol. Res.* – 2012. – Vol. 9, N 2. – P. 215–218.

108. Muster T. H. The influence of microstructure on surface phenomena: Rolled zinc / T. H. Muster, W. D. Ganther, I. S. Cole // *Corros. Sci.* – 2007. – Vol. 49, N 4. – P. 2037–2058.

109. Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings: influence of a phenolic derivative / R. Albalat, E. Gomez, C. Muller, M. Sarret, E. Valles, J. Pregonas // *J. Appl. Electrochem.* – 1990. – Vol. 20, N 4. – P. 635–639.

110. Relationship between texture and corrosion resistance in hot-dip galvanized steel sheets / P. R. Seré, J. D. Culcasi, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – Vol. 122, N 2–3. – P. 143–149.

111. Гирин О. Б. Влияние текстуры электролитических цинковых покрытий на их коррозионную стойкость / О. Б. Гирин, С. А. Панасенко // *Защита металлов.* – 1989. – Т. 25, N 3. – С. 480–482.

112. Chandrasekar M. S. Synergetic effects of pulse constraints and additives in electrodeposition of nanocrystalline zinc: Corrosion, structural and textural characterization / M. S. Chandrasekar, S. Shanmugasigamani, M. Pushpavanam // *Mater. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 124, N 1. – P. 516–528.

113. Hong S.-H. The Role of Textures in the Corrosion Resistance of Electrogalvanized Zn Coatings / S.-H. Hong, J. B. Kim, S.-K. Lee // Mater. Sci. Forum. – 2002. – Vols. 408–412. – P. 1025–1030.

114. Effects of sample orientation on the corrosion of zinc in ammonium sulfate and sodium hydroxide solutions / D. Abayarathna, E. B. Hale, T. J. O'Keefe, Y.-M. Wang, D. Radovic // Corros. Sci. – 1991. – Vol. 32, N 7. – P. 755–768.

115. Effects of Sodium Lauryl Sulfate (SLS) on Zinc-Nickel Alloy for Corrosion Resistance Improvement / S. Suwattana, N. Tareelap, C. Nitipanyawong, N. Srisukhumbowornchai, N. Thavarungkul // The 203rd Meeting of The Electrochemical Society Inc., 27 April – 2 May, 2003. – Paris. – 2003. – P. 624.

116. Zhang X. G. Corrosion and Electrochemistry of Zinc / X. G. Zhang. – New York : Plenum Press, 1996. – 475 p.

117. Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn-Co and Zn-Mn alloys coatings / Z. I. Ortiz, P. Diaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo // Corros. Sci. – 2009. – Vol. 51, N 11. – P. 2703–2715.

118. Lin C.-C. Zinc-Nickel Alloy Coatings Electrodeposited By Pulse Current and Their Corrosion Behavior / C.-C. Lin, C.-M. Huang // JCT Res. – 2006. – Vol. 3, N. 2. – P. 99–104.

119. Pitting Corrosion of Zn and Zn-Al Coated Steels in pH 2 to 12 NaCl Solutions / W. Miao, I. S. Cole, A. K. Neufeld, S. Furman // J. Electrochem. Soc. – 2007. – Vol. 154, N 1. P. C7–C15.

120. Bernard M. C. In Situ Raman Study of the Corrosion of Zinc-Coated Steel in the Presence of Chloride. I. Characterization and Stability of Zinc Corrosion Products / M. C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, N. Phillips // J. Electrochem. Soc. – 1995. – Vol. 142, N 7. – P. 2162–2167.

121. Ramanauskas R. Corrosion behaviour of chromated Zn and Zn alloy electrodeposits / R. Ramanauskas, L. Gudaviciute, L. Diaz-Ballote, P. Bartolo-Perez, P. Quintana // Surfac. Coat. Technol. – 2001. – Vol. 140, N 2. – P. 109–115.

122. Bonasewicz P. Influence of Surface Processes on Electrical, Photochemical, and Thermodynamical Properties of Zinc Oxide Films / P. Bonasewicz, W. Hirschwald, G. Neumann // *J. Electrochem. Soc.* – 1986. – Vol. 133, N 11. – P. 2270–2278.

123. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов / П. М. Вячеславов. – Л. : Машиностроение, 1986. – 144 с.

124. da S. Taguchi A. Nucleation and growth of tin-zinc electrodeposits on a polycrystalline platinum electrode in tartaric acid / A. da S. Taguchi, Bento F. R., Mascaro L. H. // *J. Brazil. Chem. Soc.* – 2008. - Vol. 19, N 4. P. 727–733.

125. Binary Systems. Part 4: Binary Systems from Mn-Mo to Y-Zr / Ed. P. Franke, D. Neuschütz, Scientific Group Thermodata Europe. – Springer Berlin Heidelberg, 2006. – Vol. 19B4. – 315 p.

126. Guaus E. Tin–zinc electrodeposition from sulphate–tartrate baths / E. Guaus, J. Torrent-Burgues // *J. Electroanalyt. Chem.* – 2005. – Vol. 575, N 2. – P. 301–309.

127. Ashiru O. A. Electrodeposition and characterization Tin-zinc alloy coatings / O. A. Ashiru, J. Shirokoff // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 103, N 2. – P. 159–169.

128. Ваграмян Т. А. Электроосаждение сплава цинк-олово из цитратно-аминоуксусного электролита / Т. А. Ваграмян, Б. Оде. Осама, Е. В. Харламова // *Электрохимия.* – 1986. – Т. 22, № 7. – С. 998–1000.

129. Wang K. Corrosion behavior of electroplated tin/zinc deposits / K. Wang, K. G. Weil, N. W. Pickering // 2000 Gordon conference on aqueous corrosion. – San-Francisco. – 2000. – P. 739.

130. Hu C. C. Composition control of tin-zinc deposits using experimental strategies / C. C. Hu, C. K. Wang, G. L. Lee // *Electrochim. Acta* – 2006. – Vol. 51. – P. 3692–3698.

131. Hu C. C. Effects of composition and reflowing on the corrosion behavior of Sn-Zn deposits in brine media / C. C. Hu, C. K. Wang // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. P. 4125–4134.

132. Tin-zinc alloy electrodeposition from aqueous citrate baths / H. Kazimierczak, P. Ozga, A. Jalowiec, R. Kowalik // *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – Vol. 240. – P. 311–319.

133. Wang K. EQCM studies of the electrodeposition and corrosion of tin-zinc coatings / K. Wang, H. W. Pickering, K. G. Weill // *Electrochim. Acta*. 2001. – Vol. 46. P. 3835–3840.

134. Composition control of tin-zinc electrodeposits through means of experimental strategies / S. Dubent, M. De Petris-Wery, M. Saurat, H. F. Ayedi // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. Vol. 104. – P. 146–152.

135. Федоров Н. П. Электролитические сплавы / Н. П. Федоров, Н. Н. Бибигов. – Л. : – Машиностроение, 1962. – 175 с.

136. Development of sacrificial Zn-Sn coatings by pulse electrodeposition process / Y.-S. Choi, P. Ganesan, S. P. Kumaraguru, B. N. Popov // *National Association for Surface Finishing Annual Technical Conference 2006, SUR/FIN*. – Milwaukee, United States, 2006. – P. 335–350.

137. Sziráki L. A comparative corrosion study of zinc and zinc-tin galvanic coatings by method of electrochemical impedance spectroscopy / L. Sziráki, Z. Pilbáth, A. Cziráki // *Korroziós Figyelo*. – 2000. – Vol. 40, N 2. – P. 43–49.

138. Nazeri M. F. M. Corrosion measurement of Sn-Zn lead-free solders in 6 M KOH solution / M. F. M. Nazeri, A. A. Mohamad // *Measurement*. – 2014. – Vol. 47. – P. 820–826.

139. Головкин Д. А. Электроосаждение цинковых покрытий, легированных оловом и титаном / Д. А. Головкин, Е. А. Белянская, Ф. И. Данилов // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2001. – Т. 9, № 2. – С. 31–34.

140. Swathirajan S. Potentiodynamic and Galvanostatic Stripping Methods for Characterization of Alloy Electrodeposition Process and Product / S. Swathirajan // *J. Electrochem. Soc.* – 1986. – Vol. 133, N 4. – P. 671–680.

141. Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry / V. D. Jović, R. M. Zejnilović, A. R. Despić, J. S. Stevanović // *J. Appl. Electrochem.* – 1988. – Vol. 18. – P. 511–520.

142. Influence of alloying elements on the corrosion resistance of rolled zinc sheet // C. van den Bos, H. C. Schnitger, X. Zhang, A. Hovestad, H. Terryn, J. H. W de Wit // *Corros. Sci.* – 2006. – Vol. 48. – P. 1483–1499.

143. Электроосаждение цинка из щелочных растворов с добавкой полимерной тетраалкиламмониевой соли / В. М. Блинов, А. В. Куприк, Л. Ю. Гнеденков, Ю. М. Лошкарев, В. В. Трофименко // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – С. 461–465.

144. Коробов В. И. Электроосаждение легированных цинковых покрытий из щелочных растворов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 «электрохимия» / В. И. Коробов. – Днепропетровск : ДГУ, 1992. – 129 с.

145. Ямпольский А. М. Краткий справочник гальванотехника / А. М. Ямпольский, В. А. Ильин – Л. : Машиностроение, 1981. – 269 с.

146. Осама Б. Оде. Электроосаждение сплава цинк-олово из малотоксичных электролитов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : «электрохимические производства» / Б. Оде Осама – М. : МХТИ им. Менделеева, 1985. – 16 с.

147. Вайнер Я. В. Технология электрохимических покрытий / Я. В. Вайнер, М. А. Дасоян. – Л. : Машиностроение, 1972. – 464 с.

148. Марченко З. Фотометрическое определение / З. Марченко. – М. : Мир, 1971. – 482 с.

149. Пешкова В. М. Аналитическая химия никеля / В. М. Пешкова, В. М. Савостина. – М. : Наука, 1996. – 203 с.

150. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашко. – М. : Химия, 1970. – 360 с.

151. Дьяконов В. П. Mathcad 8/2000. Специальный справочник / В. П. Дьяконов. – С.Пб. : Питер, 2000. – 592 с.

152. Адлер Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. – 1976. – М. : Наука. – 280 с.

153. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5648–5652.

154. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P.J. Stephens, F.J. Devlin,

C.F. Chabalowski, M.J. Frisch // *Journal Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98. – P. 11623–11627.

155. Hay P. J. Ab initio core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg / P. J. Hay, W. R. Wadt // *J. Chem. Phys.* – 1985. – Vol. 82, N 1. – P. 270–283.

156. Маслий А. Н. Квантово-химическое исследование механизма электровосстановления гидроксокомплексов Zn(II) из водных растворов электролитов / А. Н. Маслий, М. С. Шапник, А. М. Кузнецов // *Электрохимия*. – 2001. – Т. 37, № 6. – С. 722–730.

157. El-Tantawy Y. A. Role of Cl⁻ in breakdown of Ni Passivity in aqueous NaOH solutions / Y. A. El-Tantawy, F. M. Al-Kharafi // *Electrochimica Acta*. – 1982. – Vol. 27, N 6. – P. 691–699.

158. Melendres C.A. In-situ laser Raman scattering and far infrared spectroscopy studies of corrosion-passivation phenomena in metals // Conference: Advanced Studies Institute (ASI-002) Exploration of Subsurface Phenomena by Particle Scattering Techniques. – Monterey, CA (US), 1999. – 17 p.

159. Stirrup B. N. Anodic passivation of tin in sodium hydroxide solution / B. N. Stirrup, N. A. Hampson // *J. Electroanal. Chem.* – 1976. – Vol. 67, N 1. – P. 45–56.

160. Маршаков И. К. Анодное растворение никеля из собственной фазы и фазы интерметаллида NiZn в кислых сульфатных средах. I. Никель / И. К. Маршаков, Е. Е. Зотова, И. В. Протасова // *Защита металлов*. – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 117–122.

161. Real S. G. The characteristics of the potentiodynamic potential/current profiles obtained with the Ni/0.5N H₂SO₄ interface. A contribution to the mechanism of the electrode process / S. G. Real, J. R. Vilche, A. J. Arvia // *Corros. Sci.* – 1980. – Vol. 20, N 4. – P. 563–586.

162. Vilche J. R. Kinetics and mechanism of the nickel electrode – II. Acid solutions containing a high concentration of sulphate and nickel ions / J. R. Vilche, A. J. Arvia // *Corros. Sci.* – 1978. – Vol.18, N 5. – P. 441–463.

163. Бунэ Н. Я. К вопросу о пассивации никеля в растворах серной кислоты / Н. Я. Бунэ // Защита металлов. – 1967. – Т.3, № 1. – С. 50–54.

164. Новаковский В. М. Об особенностях и природе анодного поведения никеля до начала второй пассивации / В. М. Новаковский, Г. Н. Трусов, М. Ф. Фандеева // Защита металлов. – 1969. – Т.5, № 5. – С. 503–509.

165. Ягупольская Л. Н. О природе максимумов токов на анодной поляризационной кривой Ni в 1 н. H₂SO₄ / Л. Н. Ягупольская // Защита металлов. – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 338–341.

166. Корнилов В. В. О субоксидной теории окисления переходных металлов / В. В. Корнилов // ДАН СССР. – 1968. – Т. 183, №5. – С. 1087–1090.

167. Bockris J. O'M. An ellipsometric determination of the mechanism of passivity of nickel / J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, B. Rao // J. Electrochem. Soc. – 1966. – Vol. 113, N 11. – P. 1133–1144.

168. Study of dissolution mechanisms of nickel in sulfuric acid solution by electrochemical quartz crystal microbalance / M. Itagaki, H. Nakazawa, K. Watanabe, K. Noda // Corros. Sci. – 1997. – Vol. 39, N 5. – P. 901–911.

169. Sato N. Anodic passivation of nickel in sulfuric acid solutions / N. Sato, G. Okamoto // J. Electrochem. Soc. – 1963. – Vol. 110, N 6. – P. 605–614.

170. Zucchi F. Corrosion and corrosion inhibition of nickel in HClO₄ solutions using the EQCM technique / F. Zucchi, M. Fonsati, G. Trabanelli // J. Appl. Electrochem. – 1999. – Vol. 29, N 3. – P. 347–353.

171. Новосельский И. М. Низкочастотный импеданс стадийного процесса пассивации никелевого электрода / И. М. Новосельский, Н. Г. Хакимов // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 7. – С. 1061–1066.

172. Burstein G. T. The anodic dissolution of nickel – 1. Perchlorate and fluoride electrolytes / G. T. Burstein, G. A. Wright // Electrochim. Acta. – 1975. – Vol. 20, N 1. – P. 95–99.

173. Vilche J. R. Kinetics and mechanism of the nickel electrode. – I. Acid solutions containing a high concentration of chloride and nickel ions / J. R. Vilche, A. J. Arvia // Corros. Sci. – 1975. – Vol. 15, N 6–12. – P. 419–431.

174. Turner M. The anodic behaviour of nickel in sulphuric acid solutions / M. Turner, P. Brooke, G. E. Thompson // *Corros. Sci.* – 1973. – Vol. 13, N 12. – P. 985–991.

175. Hara N. In situ analysis of passive and transpassive films on nickel by modulated UV-visible reflection spectroscopy / N. Hara, K. Sugimoto // *Trans. Jpn. Inst. Metals.* – 1983. – Vol. 24, N 4. – P. 236–245.

176. Hoppe H.-W. XPS and UPS examinations of the formation of passive layers on Ni in 1 M sodium hydroxide and 0.5 M sulphuric acid / H.-W. Hoppe, H.-H. Strehblow // *Surf. Interfac. Anal.* – 2004. – Vol. 14, N 3. – P. 121–131.

177. Борщевский А. М. Исследование пассивного состояния Ni в кислых и щелочных средах микрокулонометрическим методом / А. М. Борщевский, А. М. Сухотин // *ЖПХ.* – 1992. – Т. 65, № 9. – С. 1942–1946.

178. In situ investigation of the behaviour of a nickel electrode in alkaline solution by uv-vis and ir reflectance spectroscopies / F. Hahn, D. Floner, B. Beden, C. Lamy // *Electrochim. Acta.* – 1987. – Vol. 32, N 11. – P. 1631–1636.

179. D'Alkaine C. V. The passivating films on nickel in alkaline solutions I. General aspects of the Ni (II) region / C. V. D'Alkaine, M. A. Santanna // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – Vol. 457, N 1–2. – P. 5–12.

180. Melendres C. A. On the composition of the passive film on nickel: a surface-enhanced Raman spectroelectrochemical study / C. A. Melendres, M. Pankuch // *J. Electroanal. Chem.* – 1992. – Vol. 333, N 1–2. – P. 103–113.

181. Hydrous Nickel Oxide Redox Switching and the Oxygen Evolution Reaction in Aqueous Alkaline Solution / M. E. G. Lyons, R. L. Doyle, I. Godwin, M. O'Brien, L. Russell // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – Vol. 159, N 12. – P. H932–H944.

182. Schrebler Guzmán R. S. The kinetics and mechanism of the nickel electrode – III. The potentiodynamic response of nickel electrodes in alkaline solutions in the potential region of Ni(OH)₂ formation / R. S. Schrebler Guzmán, J. R. Vilche, A. J. Arvía // *Corros. Sci.* – Vol. 18. – P. 765–778.

183. Bonhoeffer K. F. Bemerkung über die anodische Auflösung von Eisen / K. F. Bonhoeffer, K. E. Heusler // *Z. Electrochem.* – 1957. – Bd. 61, N 1. – S. 122–123.

184. Подобаев А. Н. Адсорбционное взаимодействие воды с металлами и его роль в процессах электрохимической коррозии : автореф. дисс. ... докт. хим. наук : 05.17.03 «технология электрохимических процессов и защита от коррозии» / А. Н. Подобаев – М. : НИФХИ им. Карпова, 2008. – 48 с.

185. Колотыркин Я. М. Влияние природы анионов на кинетику и механизм растворения (коррозии) металлов в растворах электролитов / Я. М. Колотыркин // *Защита металлов.* – 1967. – № 2. – С. 131–144.

186. Исследование кинетики анодного растворения никеля в кислых фосфатных растворах / Р. М. Дворкина, Л. К. Ильина, А. Л. Львов, Л. В. Тюрина // *Электрохимия.* – 1983. – Т. 19, № 7. – С. 957–960.

187. Флорианович Г. М. Об участии анионов в элементарных стадиях электрохимической реакции растворения железа в кислых растворах / Г. М. Флорианович, Л. А. Соколова, Я. М. Колотыркин // *Электрохимия.* – 1967. – Т. 3, № 11. – С. 1359–1363.

188. Лоповок Г. Г. Влияние сульфат ионов на анодное поведение никеля / Г. Г. Лоповок, Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева // *Защита металлов.* – 1966. – Т. 2, № 5. – С. 527–532.

189. Grdeń M. A quartz crystal microbalance study on a metallic nickel electrode / M. Grdeń, K. Klimek, A. Czerwiński // *J. Solid Stat. Electrochem.* – 2004. – Vol. 8. – P. 390–397.

190. Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов / Л. Киш. – М. : Мир, 1990. – 272 с.

191. Коррозия. Справочник / Под ред. Л. Л. Шрайера. – М. : Metallurgia, 1981. – 632 с.

192. Попов Ю. А. Анализ принципов теории растворения металлов в электролитах в анодной области / Ю. А. Попов // *Журн. физ. химии.* – 2007. – Т. 81, № 8. – С. 1502–1510.

193. Bockris J. O'M. On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions / J. O'M. Bockris, Z. Nagy, A. Damjanovic // J. Electrochem. Soc. – 1972. – Vol. 119, N 3. – P. 285–296.

194. Cachet C. The behavior of zinc electrode in alkaline electrolyte. A kinetic analysis of anodic dissolution / C. Cachet, B. Saidani, R. Wiart // J. Electrochem. Soc. – 1992. – Vol. 139, N 3. – P. 644–654.

195. Powers R. W. The Anodic Dissolution and Passivation of Zinc in Concentrated Potassium Hydroxide Solutions / R. W. Powers, M. W. Breiter // J. Electrochem. Soc. – 1969. – Vol. 116, N 6. – P. 719–729.

196. 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, N 4. – P. 890–894.

197. Попова Т. И. Изучение анодной пассивации цинка в щелочи / Т. И. Попова, В. С. Багоцкий, Б. Н. Кабанов // Журн. физ. химии. – 1962. – Т. 36, № 7. – С. 1432–1444.

198. Вопросы физической химии растворов (25 °С) электролитов // под ред. Г. И. Микулина. – Л. : Химия, 1968. – 420 с.

199. Справочник по электрохимии // под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1981. – 488 с.

200. Сиднин А. И. О влиянии ряда факторов на форму кривых дифференциальной емкости поликристаллического цинкового электрода / А. И. Сиднин, В. В. Батраков // Электрохимия. – 1973. – Т. 9, № 10. – С. 1554–1557.

201. Батраков В. В. Оценка фактора неоднородности поликристаллического цинкового электрода / В. В. Батраков, Б. Б. Дамаскин, Ю. И. Ипатов // Электрохимия. – 1976. – Т. 12, N 3. – С. 1197–1201.

202. Полинг Л. Общая химия / Л. Полинг; под ред. М. Х. Карапетьянца. – М. : Мир, 1974. – 847 с.

203. Козырин В. А. Особенности катодного реагирования кислорода на угольных электродах в щелочно-цинкатных электролитах / Козырин В. А., Флеров В. Н. // Труды Нижегородского гос. техн. ун-та им. Р. Е. Алексеева. Химия, химические и биотехнологии. – 2011. – N 3. – С. 261–266.

204. Shah S. N. The anodic behavior of tin in alkaline solution. I. 0,1 M sodium borate solution / S. N. Shah, D. Eurof Davies // *Electrochim. Acta.* – 1963. – Vol. 8, N 9. – P. 663–678.

205. Stirrup B. N. The active dissolution of tin in concentrated alkaline solution / B. N. Stirrup, N. A. Hampson // *J. Electroanal. Chem.* – 1976. – Vol. 67, N 1. – P. 57–67.

206. Kapusta S. D. Anodic passivation of tin in slightly alkaline solutions / S. D. Kapusta, N. Hackerman // *Elektrochim. Acta.* – 1980. – Vol. 25, N 12. – P. 1625–1639.

207. Cyclic voltammograms of tin in sodium hydroxide solutions / S. M. Abd El Haleem, E. Abd El Aal, A. A. Abdel Fattan, A. Abd El Aal // *Res. Mech.* – 1986. – Vol. 17, N 2. – P. 179–181.

208. Alvarez P. E. Potentiodynamic behaviour of tin in different buffer solutions / P. E. Alvarez, S. B. Ribotta, M. E. Folquer, C. A. Gervasi, J. R. Vilche // *Corros. Sci.* – 2002. – Vol. 44. – P. 49–65.

209. Corrosion Behavior of Sn-3.0Ag-0.5Cu Lead-Free Solder in Potassium Hydroxide Electrolyte / M. C. Liew, I. Ahmad, L. M. Lee, M. F. M. Nazeri, H. Haliman, A. A. Mohamad // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2012. – Vol. 43. – P. 3742–3747.

210. Tin passivation in alkaline media: Formation of SnO microcrystals as hydroxyl etching product / A. Palacios-Padrós, F. Caballero-Briones, I. Díez-Pérez, F. Sanz // *Electrochimica Acta.* – 2013, Vol. 111. – P. 837–845.

211. A X-ray photoelectron spectroscopic studies of tin electrodes after polarization in sodium hydroxide solution / R. O. Ansell, T. Dickinson, A. F. Povey, P. M. Sherwood // *J. Electrochem. Soc.* – 1987. – Vol. 124, N 9. – P. 1360–1364.

212. Vertes A. Mössbauer studies of the passive film formed on tin in borate buffer / A. Vertes, H. Leidheiser, M. L. Varsanyi // *J. Electrochem. Soc.* – 1978. – Vol. 125, N 12. – P. 1946–1950.

213. Петренко Л. Про природу максимуму анодних поляризаційних кривих цинкового електроду в розчинах лугу / Л. Петренко, В. Коробов, І. Медведєва // *Вісник Львівського університету. Сер. Хімічна.* – 2002. – Вип. 42, Ч. 1. – С. 49–51.

214. Коробов В. І. Термодинамічні та кінетичні параметри процесу пасивації цинкового електрода в розчинах NaOH / В. І. Коробов, Л. В. Петренко, С. І. Оковитий // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2003. – Вип. 9. – С. 16–23.

215. Петренко Л. В. Кінетический анализ анодного поведения цинка в щелочных растворах / Л. В. Петренко, В. І. Коробов // Всеукраїнська конференція молодих вчених з актуальних питань хімії, 26–30 травня, 2003 р. : тези доп. – Київ, 2003. – С. 54–55.

216. Коробов В. І. Кінетична модель анодної пасивації олов'яного електрода в розчинах NaOH / В. І. Коробов, Л. В. Петренко // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2004. – № 10. – С. 96–101.

217. Коробов В.І. Модель анодного розчинення та пасивації нікелю в розчинах сульфатної кислоти / В.І. Коробов, Л.В. Петренко // Всеукраїнська наукова конференція до 100-річчя кафедри фізичної хімії «Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь», 2005. : зб. наук. пр. – Київ, 2005. – Вип. 2. – С. 161–164.

218. Коробов В. И. Моделирование процессов пассивации металлов и сплавов при их анодной поляризации / В. И. Коробов, Л. В. Петренко // Перша науково-практична конференція з міжнародною участю «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях», 12–16 травня, 2008 р. : тези доп. – Черкаси, 2008. – С. 45–46.

219. Петренко Л. В. Моделювання анодної поведінки нікелю в кислих розчинах / Л. В. Петренко, В. І. Коробов // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2012. – Вип. 18. – С. 18–27.

220. Петренко Л. В. Кінетичні закономірності анодної поведінки нікелю / Л. В. Петренко, В. І. Коробов // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем», 9–13 вересня, 2013 р. : зб. наук. пр. – Одеса, 2013. – Т. 1. – С. 192–194.

221. Петренко Л. В. Вплив аніонів сульфатної кислоти на анодну поведінку нікелю / Л. В. Петренко, В. І. Коробов, В. Ф. Очков // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2013. – Т. 21, Вип. 19. – С. 93–101.

222. Cottrell A. H. An Introduction to Metallurgy / A. H. Cottrell. – London : Institute of Materials, 1995. – 548 p.

223. Маршаков И. К. Термодинамика и коррозия сплавов / И. К. Маршаков. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та. – 1980. – 205 с.

224. Bratsch S. G. Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K / S. G. Bratsch // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1989. – Vol. 18. – P. 1–21.

225. Баррет Ч. С. Структура металлов. В двух частях / Ч. С. Баррет, Т. Б. Массальский. – М. : Metallurgia, 1984. – Ч. 1. – 686 с.

226. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М. : Гос. изд-во физико-математ. лит-ры, 1961. – 864 с.

227. Горелик С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М. : Metallurgia, 1970. – 366 с.

228. Исследование субструктурных характеристик циркониевых сплавов модифицированным методом аппроксимаций / Д. Г. Малыхин, Г. П. Ковтун, А. И. Стукалов, Т. П. Черняева, В. М. Грицина // Вопр. атом. науки и техн. Сер. Физика радиац. поврежд. и радиац. материаловед. – 2003. – № 3. С. 117–122.

229. 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.

230. Hu C. C. Composition control of tin-zinc deposits using experimental strategies / C. C. Hu, C. K. Wang, G. L. Lee // Electrochim. Acta. – 2006. Vol. 51. – P. 3692–3698.

231. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. В двух частях / У. Пирсон. – М. : Мир, 1977. – Ч. 1. – 420 с.

232. Belin C. H. E. Synthesis and Crystal Structure Determinations in the Γ and δ Phase Domains of the Iron-Zinc System: Electronic and Bonding Analysis of $\text{Fe}_{13}\text{Zn}_{39}$

and FeZn₁₀, a Subtle Deviation from the Hume-Rothery Standard? / C. H. E. Belin, R. C. H. Belin // *J. Solid Stat. Chem.* – 2000. – Vol. 151. – P. 85–95.

233. Electrochemical Behaviors and Properties of Zn-Ni Alloys Obtained from Alkaline Non-Cyanide Bath Using 5,5'-Dimethylhydantoin as Complexing Agent / Z. Feng, Q. Li, J. Zhang, P. Yang, M. An // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. Vol. 162, N 9. – P. D412–D422.

234. Криштоп Ю. Г. Кинетические и термодинамические особенности начальных стадий электрокристаллизации цинка : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05 «электрохимия» / Ю. Г. Криштоп – Днепропетровск : ДНУ им. Олеся Гочара, 2011. – 151 с.

235. Коробов В. И. О роли легирующего компонента в формировании коррозионных свойств электролитического сплава цинк-железо / В. И. Коробов, Л. В. Петренко, Ю. М. Лошкарев // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 1999. – № 1. – С. 180–182.

236. Петренко Л. В. Анодное поведение цинк-никелевых сплавов в щелочных растворах / Л. В. Петренко, О. А. Лапандина // III Регіональна конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 21–25 травня, 2001 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2001. – С. 36.

237. Петренко Л. В. Антикоррозионные свойства электролитических сплавов цинк-никель / Л. В. Петренко, В. И. Коробов // IV Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос», 5–7 червня, 2002 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2002. – С. 485.

238. Коробов В. И. Кінетична модель пасивації сплаву цинк-олово у лужному розчині / В. И. Коробов, Л. В. Петренко // *Вісник Харківського національного університету. Сер. Хімія.* – 2005. – № 648. – С. 274–277.

239. Петренко Л. В. Анодна поведінка гальванічних цинк-нікелевих сплавів у розчинах лугу залежно від фазового складу / Л. В. Петренко, В. И. Коробов, В. Ф. Башев // *Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія.* – 2006. – № 8. – С. 10–14.

240. Петренко Л. В. Вплив фазового складу легованих цинкових покриттів на їх антикорозійні властивості / Л. В. Петренко, І. В. Сташкова, В. І. Коробов // IX Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос», 18–20 квітня, 2007 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 427.

241. Коробов В. І. Анодна поведінка низьколегованих електролітичних сплавів цинку з металами підгрупи заліза / В. І. Коробов, Л. В. Петренко, О. М. Богдан // Вісник Чернівецького університету. Сер. Хімія. – 2008. – Вип. 399–400. – С. 128–130.

242. Ребрик К. О. Анодна поляризація цинку та його сплавів у лужних розчинах / К. О. Ребрик, В. І. Коробов, Л. В. Петренко // XII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос», 7–9 квітня 2010 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2010. – С. 494.

243. Korobov V. I. Effect of Phase Composition on the Anodic Dissolution and Passivation of Zinc-based Alloys / V. I. Korobov, L. V. Petrenko, V. V. Poltavets // Universal Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 2, N 5. – P. 76–85.

244. Петренко Л. В. Вплив структурних характеристик електролітичних Zn-Ni сплавів на їх електрохімічні властивості / Л. В. Петренко, В. І. Коробов // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2014. – Т. 22, № 2. – С. 52–60.

245. Сірко О. О. Фазовий склад і корозійні властивості електролітичних цинк-нікелевих покриттів / О. О. Сірко, В. І. Коробов, Л. В. Петренко // XVII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос», 8–10 квітня 2015 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 330.

ДОДАТКИ

Додаток А
Фазовий склад сплавів цинку з металами родини Феруму

Таблиця А.1

Фазовий склад сплавів Zn-Ni

Вміст Ni в сплавах, ат%																				Робочий електроліт для осадження гальванічних сплавів	Джерело												
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20														
$\eta+\delta$										δ					γ					Згідно з фазовою діаграмою	[39]												
η							$\eta+\gamma$						γ										Хлоридний	[43]									
η							$\eta+\gamma$						γ											Хлоридний	[44]								
													γ										Хлоридний	[45]									
							$\eta+\gamma$							γ										Хлоридний	[2]								
																					γ											Хлоридний	[46]
													$\eta+\gamma$	γ										Хлоридний	[14]								
η				$\eta+\delta+\gamma$						$\eta+\gamma$		$\delta+\gamma$			$\gamma+\alpha$																Аміачно-хлоридний	[15]	
η									$\eta+\gamma$								γ						$\gamma+\text{Ni}$	Аміачно-хлоридний	[9]								
									$\eta+\gamma$								γ							Аміачно-хлоридний	[38]								
																		γ							Аміачно-хлоридний	[47]							
											$\text{Zn}+\gamma$																	γ			Аміачно-хлоридний	[48]	
							$\text{Zn}+\gamma$										γ							Аміачно-хлоридний	[49]								
											$\text{Zn}+\gamma$																		γ		Аміачно-хлоридний	[50]	
											δ																	γ			Аміачно-дифосфатний	[9]	
							$\eta+\gamma$								γ									Сульфатний	[10]								
							$\eta+\gamma$															Сульфатний	[51]										
							η					$\eta+\gamma$									Сульфатний	[52]											
							$\eta+\gamma$								γ									Сульфатний	[16]								
							$\eta+\gamma$										γ							Сульфатний	[53]								
										$\text{Zn}+\gamma$								γ							Сульфатний	[54]							
							$\eta+\delta+\gamma$					$\eta+\delta+\gamma$								$\eta+\delta+\gamma$					Ацетат-сульфатний	[55; 56]							

Продовж. табл. А.1

Вміст Ni в сплавах, ат%																				Робочий електроліт для осадження гальванічних сплавів	Джерело			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20					
		η		η+δ						η+δ+γ											Цитрат-сульфатний	[56]		
				Pt ₃ Zn+γ																			Сульфат-хлоридний	[57]
													η	η+γ								Аміачно-сульфат-хлоридний	[58]	
														γ									Ацетатний	[59]
										Zn+γ										γ		Цинкатний	[37]	
										Zn+η+γ												Цинкатний	[60]	
												η+γ	γ								Цинкатний	[61]		
			η										γ								Цинкатний	[62]		
													γ								Цинкатний	[42]		

Таблиця А.2

Фазовий склад сплавів Zn-Co

Вміст Co в сплавах, ат%																				Робочий електроліт для осадження гальванічних сплавів	Джерело		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20				
η+γ ₂					γ ₂							γ ₁						γ				Згідно з фазовою діаграмою	[39]
η			Zn+γ																			Хлоридний	[76]
η																					Сульфатний	[77]	
η																					Сульфатний	[78, 79]	
η+γ ₂																					Сульфатний	[80]	
η	η+γ ₂																			Сульфатний	[34]		
η	η+γ ₁			η+γ ₁ +γ																Сульфатний	[81]		
					Zn+γ+Co				Zn+γ ₂ +γ+Co											Сульфатний	[82]		
η			η+γ																	Сульфатний	[83]		
																γ					Лужний	[35]	

Таблиця А.3

Фазовий склад сплавів Zn-Fe

Вміст Fe в сплавах, ат%																					Робочий електроліт для осадження гальванічних сплавів	Джерело										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21												
$\eta+\zeta$				ζ	$\zeta+\delta_1$				δ_1			$\delta_1+\Gamma_1$							Γ_1			Згідно з фазовою діаграмою	[40]									
η									$\eta+\Gamma_1$													Хлоридний	[63]									
							η			$\eta+\Gamma$												Хлоридний	[64]									
η											$\eta+\Gamma$										Сульфатний	[65]										
η																															Сульфатний	[66]
η																			$\eta+\Gamma$		Сульфатний	[67]										
			$Zn+\Gamma$							η													$\eta+\Gamma$		Сульфатний	[68]						
η									$\eta+\Gamma$													Сульфатний	[69]									
η									$\eta+\delta_1+\Gamma\downarrow$							$\eta+\delta_1+\Gamma$					Сульфатний	[70]										
	$\eta+\delta_1$														$\eta+\delta_1+\Gamma$							Сульфатний	[71]									
η											$\eta+\delta_1$			$\eta+\delta_1+\Gamma$						$\delta_1+\Gamma$	Сульфатний	[24]										
η					$\eta+\delta_1$				$\eta+\delta_1+\Gamma_1$						$\delta_1+\Gamma_1$						Сульфатний	[72]										
$\eta+\delta_1$									$\eta+\delta_1+\Gamma$																			Сульфатний	[73]			
η																							Лужний	[74]								
η									$\eta+\delta$				$\eta+\delta+\Gamma$							$\eta+\Gamma$	Лужний	[75]										

Додаток Б

Приклад програми розрахунку модельних поляризаційних залежностей у середовищі Mathcad

Введення експериментальних даних і параметрів

A := READPRN("092_10_4.prn")

E := A^{<0>} i := A^{<1>} pH:=0.52 a_H := 10^{-(pH)} F:=96485 R:=8.314 T:=298

Задання рівнянь модельних поляризаційних кривих

$$\Phi(E, K_4, K_6) := \overrightarrow{\left(K_4 \cdot K_6 \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right) + K_4 \cdot a_H \cdot \exp\left(\frac{F \cdot E}{R \cdot T}\right) + a_H^2 \right)}$$

$$\theta_1(E, K_4, K_6) := \frac{\overrightarrow{K_4 \cdot a_H \cdot \exp\left(\frac{F \cdot E}{R \cdot T}\right)}}{\Phi(E, K_4, K_6)} \quad \theta_2(E, K_4, K_6) := \frac{\overrightarrow{K_4 \cdot K_6 \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot F \cdot E}{R \cdot T}\right)}}{\Phi(E, K_4, K_6)}$$

$$i_3(E, K_4, K_6, k_3, \beta_3) := \overrightarrow{\left[F \cdot k_3 \cdot \left(1 - \theta_1(E, K_4, K_6) - \theta_2(E, K_4, K_6)\right) \cdot \exp\left(2 \cdot \beta_3 \cdot F \cdot \frac{E}{R \cdot T}\right) \right]}$$

$$i_5(E, K_4, K_6, k_5, \beta_5) := \overrightarrow{\left(F \cdot k_5 \cdot \theta_1(E, K_4, K_6) \cdot \exp\left(\beta_5 \cdot F \cdot \frac{E}{R \cdot T}\right) \right)}$$

$$i_7(E, K_4, K_6, k_7, \beta_7) := \overrightarrow{\left(F \cdot k_7 \cdot \theta_2(E, K_4, K_6) \cdot \exp\left(\beta_7 \cdot F \cdot \frac{E}{R \cdot T}\right) \right)}$$

$$i_{\text{теор}}(E, K_4, K_6, k_3, k_5, k_7, \beta_3, \beta_5, \beta_7) := \overrightarrow{\left(2 \cdot i_3(E, K_4, K_6, k_3, \beta_3) + 2 \cdot i_5(E, K_4, K_6, k_5, \beta_5) + 3 \cdot i_7(E, K_4, K_6, k_7, \beta_7) \right)}$$

Задання початкових наближень

$$\begin{pmatrix} K_4 \\ K_6 \\ k_3 \\ k_5 \\ k_7 \\ \beta_3 \\ \beta_5 \\ \beta_7 \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 1 \times 10^{-4.5} \\ 1 \times 10^{-1.5} \\ 1 \times 10^{-7} \\ 1 \times 10^{-4} \\ 1 \times 10^{-7} \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 0.5 \end{pmatrix}$$

Розрахунковий блок

n := 0..rows(E) - 1

$$S(K_4, K_6, k_3, k_5, k_7, \beta_3, \beta_5, \beta_7) := \sum_n \left(i_n - i_{\text{теор}}(E_n, K_4, K_6, k_3, k_5, k_7, \beta_3, \beta_5, \beta_7) \right)^2$$

Given

$$\begin{pmatrix} K_4 \\ K_6 \\ k_3 \\ k_5 \\ k_7 \\ \beta_3 \\ \beta_5 \\ \beta_7 \end{pmatrix} := \text{Minimize}(S, K_4, K_6, k_3, k_5, k_7, \beta_3, \beta_5, \beta_7)$$

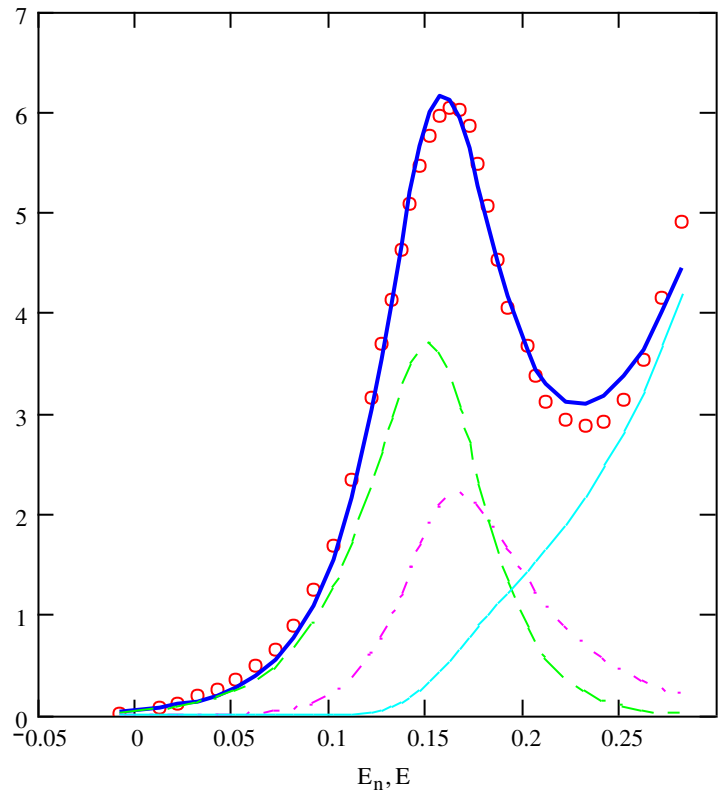
Виведення даних розрахунку й порівняння розрахункової кривої з експериментальною



$$\begin{pmatrix} K_4 \\ K_6 \\ k_3 \\ k_5 \\ k_7 \\ \beta_3 \\ \beta_5 \\ \beta_7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.1038 \times 10^{-5} \\ 0.0253 \\ 2.438 \times 10^{-7} \\ 6.711 \times 10^{-5} \\ 3.634 \times 10^{-7} \\ 0.42 \\ 0.4 \\ 0.336 \end{pmatrix}$$

$$S(K_4, K_6, k_3, k_5, k_7, \beta_3, \beta_5, \beta_7) = 0.979$$

i_n
 $i_{\text{teor}}(E, K_4, K_6, k_3, k_5, k_7, \beta_3, \beta_5, \beta_7)$
 $2 \cdot i_3(E, K_4, K_6, k_3, \beta_3)$
 $2 \cdot i_5(E, K_4, K_6, k_5, \beta_5)$
 $3 \cdot i_7(E, K_4, K_6, k_7, \beta_7)$



Додаток В

Значення термодинамічних і кінетичних параметрів анодного розчинення нікелю в сульфатнокислих розчинах, розраховані за різними механізмами

Таблиця В.1

Параметри, розраховані за механізмом І

pH	$-\lg K_{3.4}$	$-\lg K_{3.6}$	$-\lg k_{3.3}$ (моль/см ² с)	$-\lg k_{3.5}$ (см/с)
0,52	4,425 ± 0,003	1,400 ± 0,005	9,9 ± 0,1	4,17 ± 0,01
0,63	4,44 ± 0,05	1,35 ± 0,06	9,5 ± 0,2	4,19 ± 0,03
0,75	4,5 ± 0,2	1,4 ± 0,1	9,8 ± 0,5	4,20 ± 0,04
1,00	4,460 ± 0,008	1,36 ± 0,05	9,9 ± 0,2	4,19 ± 0,05
1,16	4,47 ± 0,01	1,40 ± 0,02	9,77 ± 0,09	4,18 ± 0,03
1,24	4,46 ± 0,01	1,38 ± 0,01	9,8 ± 0,1	4,21 ± 0,06
1,37	4,44 ± 0,04	1,36 ± 0,03	9,3 ± 0,1	4,174±0,008
Середнє значення	4,46 ± 0,02	1,38 ± 0,02	9,69 ± 0,08	4,18 ± 0,01
pH	$-\lg k_{3.7}$ (моль/см ² с)	$\beta_{3.3}$	$\beta_{3.5}$	$\beta_{3.7}$
0,52	9,14 ± 0,05	0,47 ± 0,03	0,45 ± 0,04	0,27 ± 0,02
0,63	9,09 ± 0,04	0,43 ± 0,01	0,45 ± 0,03	0,255±0,007
0,75	9,3 ± 0,2	0,46 ± 0,05	0,45 ± 0,07	0,30 ± 0,04
1,00	9,29 ± 0,08	0,43 ± 0,02	0,43 ± 0,04	0,26 ± 0,02
1,16	9,1 ± 0,1	0,45 ± 0,02	0,48 ± 0,02	0,249±0,009
1,24	9,25 ± 0,05	0,43 ± 0,01	0,45 ± 0,04	0,25 ± 0,01
1,37	9,4 ± 0,1	0,423 ± 0,004	0,44 ± 0,04	0,247±0,008
Середнє значення	9,21 ± 0,04	0,44 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,26 ± 0,01

Параметри, розраховані за механізмом II

pH	$-\lg K_{3,4}$	$-\lg K_{3,6}$	$-\lg k_{3,3}$ (моль/см ² с)	$-\lg k_{3,5}$ (см/с)
0,52	4,52 ± 0,07	1,44 ± 0,08	9,9 ± 0,2	3,65 ± 0,05
0,63	4,46 ± 0,06	1,36 ± 0,08	9,4 ± 0,2	3,63 ± 0,09
0,75	4,5 ± 0,2	1,4 ± 0,1	9,8 ± 0,5	3,5 ± 0,2
1,00	4,46 ± 0,01	1,3 ± 0,1	9,8 ± 0,2	3,21 ± 0,07
1,16	4,48 ± 0,01	1,40 ± 0,02	9,8 ± 0,1	3,02 ± 0,05
1,24	4,46 ± 0,01	1,37 ± 0,01	9,7 ± 0,1	3,01 ± 0,06
1,37	4,43 ± 0,05	1,34 ± 0,05	9,2 ± 0,1	2,89 ± 0,08
pH	$-\lg k_{3,7}$ (моль/см ² с)	$\beta_{3,3}$	$\beta_{3,5}$	$\beta_{3,7}$
0,52	9,3 ± 0,1	0,46 ± 0,04	0,43 ± 0,04	0,33 ± 0,07
0,63	9,08 ± 0,07	0,41 ± 0,02	0,47 ± 0,01	0,25 ± 0,02
0,75	9,4 ± 0,2	0,47 ± 0,06	0,45 ± 0,05	0,32 ± 0,05
1,00	9,26 ± 0,09	0,42 ± 0,02	0,43 ± 0,04	0,25 ± 0,02
1,16	9,09 ± 0,02	0,45 ± 0,03	0,47 ± 0,02	0,25 ± 0,01
1,24	9,19 ± 0,05	0,41 ± 0,01	0,46 ± 0,04	0,23 ± 0,02
1,37	9,3 ± 0,1	0,41 ± 0,02	0,50 ± 0,06	0,22 ± 0,02

Додаток Г

«УЗГОДЖЕНО»

Проректор з наукової роботи ДНУ


 В.І. Карплюк
 « 21 » 10 20/5р.

«ЗАТВЕРДЖЕНО»

Проректор з науково-педагогічної роботи ДНУ


 С.С. Чернецький
 « 21 » 10 20/5р.



А К Т

впровадження результатів науково-дослідної роботи
в навчальний процес Дніпропетровського національного університету
ім. Олеса Гончара

№ 0112U000185 «Полядерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку»
(№ та назва д/б, госпдоговірної або іншої теми, термін виконання)

1. «17» листопада 2014 р. Засідання Ради хімічного факультету, протокол № 2
(назва кафедри, факультету)
у складі 20 осіб заслухали повідомлення професора, д.х.н. Варгалюка Віктора Федоровича
(науковий ступінь, прізвище, ім'я та по-батькові наукового керівника)
про результати виконання робіт за темою.

2. Стисла характеристика результатів дослідження: отримані наукові дані, дозволили сформулювати узагальнені кінетичні схеми анодного розчинення і пасивації окремих компонентів сплавів (Zn, Sn, Ni) в розчинах електролітів і на їх підставі отримати рівняння анодних поляризаційних кривих; розрахувати термодинамічні і кінетичні параметри процесів анодного розчинення індивідуальних компонентів сплавів і виявити характер їх зміни за рахунок сплавотворення; встановити взаємозв'язок між початковими анодними процесами, які відбуваються на цинкових сплавах у лужних розчинах, і їх фазовою будовою. Показана можливість фазової ідентифікації сплавів на підставі їх анодних вольтамперних залежностей у лужних розчинах.

3 Використання у навчальному процесі: результати роботи використовуються під час викладання теоретичної частини спецкурсів «Електрохімічна кінетика», «Електроосадження металів і гальванотехніка», «Перспективні неорганічні

матеріали», «Макрокінетика», а також під час виконання курсових і дипломних робіт бакалаврів, спеціалістів і магістрів за спеціальністю «Хімія».

4. Захищено (заплановано) дисертацій за результатами НДР:

кандидатська дисертація Петренко Ліни Володимирівни за темою «Кінетика
(докторські, кандидатські, прізвище, ім'я та по батькові, рік захисту)
анодного розчинення та пасивації легованих цинкових покриттів»

5. Відомості про розроблені об'єкти інтелектуальної власності по розглянутій роботі:

1) Korobov V.I. Effect of Phase Composition on the Anodic Dissolution and Passivation of Zinc-based Alloys / V.I. Korobov, L.V. Petrenko, V.V. Poltavets // Universal Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 2, N 5. – P. 76–85.

2) Петренко Л.В. Вплив структурних характеристик електролітичних Zn-Ni сплавів на їх електрохімічні властивості / Л.В. Петренко, В.І. Коробов // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2014. – Вип. 2. – С. 52–60.

6. Пропозиції Ради вважати результати роботи в достатній мірі впровадженими в навчальний процес

Заст. зав. науково-аналітичного
відділу



Т.В. Безугла

Зав. відділу з питань
інтелектуальної власності



О.М. Никифорова

Зав. навчального відділу



О.В. Верба

Голова Ради



В.Ф. Варгальок

Зав. кафедри фізичної та
неорганічної хімії



Т.М. Деркач

Науковий керівник



В.Ф. Варгальок