

В.И. Коробов, доц., канд. хим. наук;
Л.В. Петренко, канд. хим. наук
(Днепропетровский национальный университет
им. Олеся Гончара, г. Днепр, Украина)

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ФАЗОВЫМ
СОСТАВОМ И КОРРОЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Zn-Fe, Zn-Ni**

Электролитические покрытия из сплавов цинка обладают более высокими функциональными характеристиками, в том числе и антикоррозионными, по сравнению с чистыми цинковыми покрытиями [1]. Электролитические сплавы Zn-(Fe, Co, Ni) являются достойной заменой токсичным кадмиевым покрытиям, и они нашли применение в автомобильной, аэрокосмической, нефтяной, газовой и других отраслях промышленности [1].

Причины же более высокой коррозионной стойкости легированных цинковых покрытий до конца не выяснены. Одним из основных факторов, от которого зависят коррозионные свойства сплавов, является их фазовый состав.

Целью работы было изучение влияния химического и фазового состава сплавов Zn-Fe и Zn-Ni, электроосажденных из цинкатных электролитов, на их коррозионные свойства.

Покрытия из Zn, Zn-Fe и Zn-Ni получали из цинкатных электролитов, составы которых и режимы электролиза приведены в [2]. Сплавы Zn-Fe и Zn-Ni (1) электроосаждали из растворов, содержащих триэтаноламин, связывающий ионы железа и никеля в устойчивые в щелочной среде комплексы. Сплавы Zn-Ni (2) получали из электролитов, содержащих трилон Б и полиэтиленполиамин. Использование различных по лигандному составу электролитов позволило получить сплавы Zn-Ni, которые отличались между собой фазовым составом при одинаковом содержании компонентов.

Содержание Fe и Ni в сплавах определяли фотометрически [3]. Содержание металлов в сплавах приведено в атомных процентах. Рентгеноструктурные исследования проводили при помощи дифрактометра ДРОН-2 в CuK_α -излучении. Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием растрового электронного микроскопа РЕММА-102-02.

Токи коррозии покрытий определяли методом экстраполяции тафельских участков зависимостей $E-\lg(i)$ до стационарного потенциала. Кривые регистрировали в 3% растворе NaCl со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с.

Дифрактограммы гальванических покрытий из Zn и из сплавов Zn-Fe и Zn-Ni приведены на рис. 1. Согласно соответствующим дифрактограммам, сплав Zn-5,0% Ni состоит из механической смеси фазы чистого цинка и интерметаллической γ -фазы, а сплав Zn-17,5% Ni – только из γ -фазы.

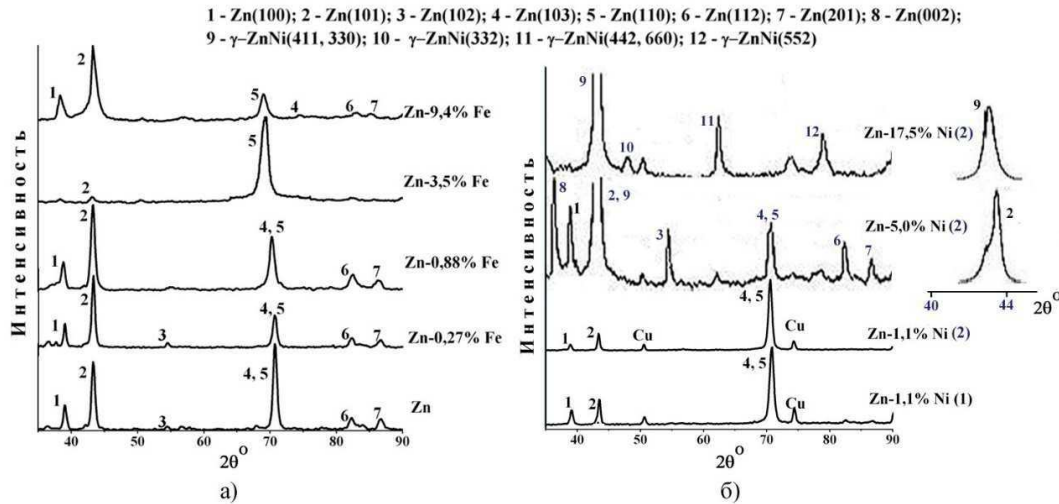


Рисунок 1 – Дифрактограммы электролитических покрытий из цинка (а) и сплавов Zn-Fe (а) и Zn-Ni (б)

На дифрактограммах Zn-Fe и Zn-1,1% Ni наблюдаются те же рефлексы, что и на дифрактограмме Zn. При этом параметры гексагональной решетки зависят от содержания компонентов в сплавах (табл. 1). Значения c/a , определенные для сплавов Zn-0,27% Fe и Zn-1,1% Ni (1), совпадают с величиной, которая характерна для чистого цинка, а для остальных изученных сплавов величина c/a оказались несколько меньшей. Последний факт свидетельствует о том, что в состав сплавов Zn-(0,88–9,4)% Fe и Zn-1,1% Ni (2) входят твердые растворы замещения на основе цинка. При этом в зависимости от количества валентных электронов на атом (электронной концентрации e/a) твердые растворы с гексагональной симметрией образуют три независимых фазы (η , ϵ и ζ) [4]. Фазовый состав сплавов, определенный исходя из детального анализа дифрактограмм, параметров кристаллической решетки и электронной концентрации сплавов, а также с привлечением данных линейной вольтамперометрии [5], представлен в таблице 1.

Подтверждением разного фазового состава сплавов Zn-1,1% Ni (1) и Zn-1,1% Ni (2) также служат данные электронно-микроскопического анализа, выполненного в режиме отраженных электронов. Яркость изображения в отраженных электронах является функцией среднего атомного номера области образца, облучаемой

электронным пучком. То есть в случае гомогенной фазы изображения образца в отраженных электронах будет однородным по яркости. Согласно полученным изображениям (рис. 2) электролитический сплав Zn-1,1% Ni (1) является гетерогенным, а сплав Zn-1,1% Ni (2) – гомогенным.

Таблица 1 – Параметры кристаллической решетки и фазовый состав цинковых покрытий

Состав покрытий	c/a	Фазовый состав
Zn	1,85	Zn
Zn-0,27% Fe	1,85	Zn + (железосодержащая фаза)↓
Zn-0,88% Fe	1,80	Zn + ε↓ + интерметаллид↓
Zn-3,5% Fe	1,72	Zn + ε + интерметаллид↓
Zn-9,4% Fe	1,66	ε
Zn-1,1% Ni (1)	1,85	Zn + никельсодержащая фаза↓
Zn-1,1% Ni (2)	1,81	η
Zn-5,0% Ni (2)	–	Zn + γ
Zn-17,5% Ni (2)	–	γ

↓ – содержание данной фазы незначительно

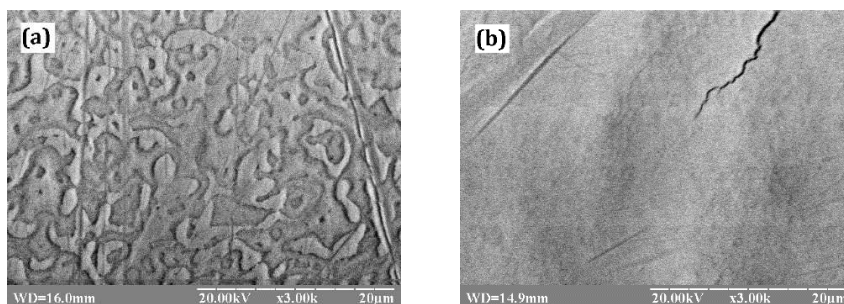


Рисунок 2 - Изображения покрытий, полученные на СЭМ в отраженных электронах. (a) – Zn-1,1% Ni (1); (b) – Zn-1,1% Ni (2)

Согласно с коррозионно-электрохимическими исследованиями покрытий, токи коррозии $i_{кор}$ зависят как от химического, так и от фазового состава (табл. 2). Так, с увеличением содержания легирующего компонента в цинковых покрытиях (при условии, что фазовый состав значительно не изменится) величина $i_{кор}$ уменьшается. Коррозионные свойства в большей мере, чем содержанием легирующей примеси, определяются их фазовым составом. Об этом свидетельствуют значения токов коррозии, найденные для сплавов с одинаковым содержанием никеля, но с разным фазовым составом, а также увеличение $i_{кор}$ при переходе от сплава Zn-1,1% Ni (2) к сплаву Zn-5,0% Ni (2).

Если проследить характер изменения $i_{кор}$ цинковых сплавов в зависимости от их фазового состава, то можно видеть, что гомогенные сплавы характеризуются более низкими токами коррозии, чем гетерогенные. При этом наиболее коррозионно устойчивым оказался сплав,

состоящий из гомогенной интерметаллических фазы. В случае электрокристаллизации гетерогенных сплавов со значительным содержанием фазы цинка, их коррозионная стойкость практически не отличается от коррозионной стойкости чистых цинковых покрытий.

Таблица 2 – Значения токов коррозии легированных цинковых покрытий

Покрытие	$i_{кор}, \mu A/cm^2$	Покрытие	$i_{кор}, \mu A/cm^2$
Zn	$8,5 \pm 0,8$	Zn-1,1% Ni (1)	$8,0 \pm 0,8$
Zn-0,27% Fe	$8,1 \pm 0,4$	Zn-1,1% Ni (2)	$6,5 \pm 0,5$
Zn-0,88% Fe	$8,2 \pm 0,5$	Zn-5,0% Ni (2)	$7,5 \pm 0,3$
Zn-3,5% Fe	$5,8 \pm 0,9$	Zn-17,5% Ni (2)	$2,5 \pm 0,4$
Zn-9,4% Fe	$4,5 \pm 0,8$		

Таким образом, коррозионные свойства сплавов цинка в большей степени, чем химическим составом определяются фазовым строением. При этом гомогенные сплавы характеризуются большей коррозионной стойкостью, чем гетерогенные. Среди изученных сплавов Zn-(0,27–9,4)% Fe и Zn-(1,1–17,5)% Ni, электроосажденных из цинканных электролитов, наибольшей коррозионной стойкостью обладает гомогенный сплав, состоящий из интерметаллической γ -фазы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Feng, Z. Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath / Z. Feng, Q. Li, J. Zhang, P. Yang, H. Song, M. An // Surf. Coat. Technol. – 2015. – Vol. 270. – P. 47–56.
- 2 Петренко, Л. В. Кінетика анодного розчинення та пасивації легованих цинкових покриттів : дис. ... кандидата хім. наук / Петренко Л.В. – Днепропетровск, 2016. – 172 с.
- 3 Марченко, З. Фотометрическое определение / З. Марченко. – М. : Мир, 1971. – 482 с.
- 4 Баррет, Ч. С. Структура металлов. В двух частях / Ч. С. Баррет, Т. Б. Массальский. – М. : Metallurgia, 1984. – Ч. 1. – 686 с.
- 5 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.