

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Челябинский государственный университет»

На правах рукописи



Батманова Татьяна Викторовна

Особенности коррозионно-электрохимического поведения диффузионных
интерметаллических покрытий в щелочных и нейтральных средах

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук,

Бирюков Александр Игоревич

Челябинск – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1. Коррозионно-электрохимическое поведение цинка в различных средах.....	12
1.1.1. Термодинамическая устойчивость цинка.....	12
1.1.2. Коррозионное поведение и механизм коррозии цинка в щелочных средах.	16
1.1.3. Коррозионное поведение и механизм коррозии цинка в нейтральных средах.....	20
1.2. Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий FeZn и NiZn в различных средах.....	25
1.2.1. Способы получения и физико-химические свойства покрытий FeZn и NiZn.....	25
1.2.2. Коррозионное поведение покрытий FeZn и NiZn в щелочных средах.....	29
1.2.3. Коррозионное поведение покрытий FeZn и NiZn в нейтральных средах.....	37
Выводы по литературному обзору.....	46
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1. Методика получения диффузионных цинковых покрытий.....	48
2.2. Физико-химические методы исследования.....	49
2.2.1. Рентгенофазовый анализ.....	49
2.2.2. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия.....	49
2.2.3. Растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным микроанализом.....	50
2.2.4. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье.....	50
2.2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	51
2.2.6. Атомно-абсорбционная спектрометрия.....	51

2.3. Электрохимические методы исследования коррозионного поведения.....	51
2.3.1. Измерение гравиметрической скорости коррозии	51
2.3.2. Измерение электродных потенциалов	52
2.3.3. Измерение поляризационных кривых.....	53
2.4. Характеристика диффузионных цинковых покрытий	53
2.5. Выводы по главе	56
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	57
3.1. Исследование коррозионно-электрохимического поведения диффузионных цинковых покрытий в щелочных растворах.....	57
3.1.1. Определение скорости коррозии методом гравиметрии в щелочных растворах	57
3.1.2. Электродные потенциалы покрытий в щелочных растворах	60
3.1.3. Морфология поверхности покрытий после коррозии в щелочных растворах	62
3.1.4. Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии покрытий в щелочных растворах	66
3.1.5. Выводы по главе 3.1	70
3.2. Исследование коррозионно-электрохимического поведения диффузионных цинковых покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах	72
3.2.1. Определение скорости коррозии методом гравиметрии в нейтральных хлоридсодержащих растворах	72
3.2.2. Электродные потенциалы покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах	74
3.2.3. Поляризационные кривые покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах	76
3.2.4. Выводы по главе 3.2.....	80

3.3. Исследование продуктов коррозии диффузионных цинковых покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах	82
3.3.1. Морфология поверхности покрытий после коррозии в нейтральных хлоридсодержащих растворах	82
3.3.2. Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах	86
3.3.3. Инфракрасная спектроскопия продуктов коррозии покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах	88
3.3.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия продуктов коррозии покрытий	90
3.3.5. Выводы по главе 3.3.....	101
3.3. Исследование коррозионно-электрохимического поведения гальванодиффузионных цинковых покрытий	107
3.4.1. Получение и физико-химическая характеристика гальванодиффузионных цинковых покрытий	107
3.4.2. Определение скорости коррозии методом гравиметрии	109
3.4.3. Электродные потенциалы гальванодиффузионных покрытий	109
3.4.4. Поляризационные кривые гальванодиффузионных покрытий	110
3.4.5. Выводы по главе 3.4.....	112
ВЫВОДЫ	114
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	116
ПРИЛОЖЕНИЯ	133

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Исследование процессов избирательной коррозии, сопровождающейся морфологическим развитием поверхности, а также процессами фазообразования, является актуальной научно-практической задачей. Это обусловлено как ужесточением условий эксплуатации покрытий и высокими требованиями к их декоративным, механическим и антикоррозионным свойствам, так и разработкой новых покрытий, имеющих сложный химический и фазовый состав. В особенности это касается различных интерметаллических систем, составляющих основу многих антикоррозионных покрытий.

Покрытия на основе интерметаллидов цинка являются традиционным и эффективным способом антикоррозионной защиты стальных изделий. В то же время, в современной литературе механизм коррозии интерметаллических цинковых покрытий часто интерпретируют на основе сложившихся представлений о механизме коррозии чистого цинка без учета как селективного растворения, так и влияния легирующего элемента, что делает задачу исследования механизма коррозии таких систем актуальной и практически значимой.

Применение коррозионных процессов и селективного растворения сплавов к созданию новых материалов - динамично развивающаяся область электрохимической науки. С помощью селективного растворения получают перспективные морфологически развитые материалы с электрохимически активной поверхностью. Прекурсорами таких материалов могут выступать интерметаллические цинковые покрытия. Установление механизма селективного растворения, а также физико-химические исследования продуктов растворения интерметаллических систем, позволяют эффективно управлять процессом и получать материалы с заданными свойствами.

Помимо селективного растворения на коррозию сплавов оказывает влияние состав, морфология и структура, так называемого, слоя продуктов коррозии. Часто именно слою продуктов коррозии приписывают повышение

коррозионной стойкости цинковых покрытий. Известно, что помимо оксида (ZnO) и гидроксида цинка ($Zn(OH)_2$), в зависимости от химического состава коррозионной среды слой продуктов коррозии может включать различные основные соли цинка, имеющие сложную слоистую структуру. Физико-химический состав продуктов коррозии цинка широко изучался при воздействии атмосферы различных регионов и климатических зон. Относительно низкая скорость коррозии в данных условиях часто не позволяет учесть накопление легирующего компонента на поверхности сплава и его влияние на физико-химические свойства защитного слоя и коррозионную стойкость покрытий. В научно-технической литературе не разработана модель влияния легирующих элементов на физико-химическую природу продуктов коррозии и дальнейшее коррозионно-электрохимическое поведение.

Цель работы – определение механизма коррозии диффузионных интерметаллических покрытий, а также физико-химической природы продуктов коррозии в щелочных и нейтральных средах.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Получить серии диффузионных интерметаллических покрытий $FeZn$ и $NiZn$, изучить их фазовый и химический состав.
2. Исследовать коррозионно-электрохимическое поведение покрытий $FeZn$ и $NiZn$ в щелочных и нейтральных растворах.
3. Исследовать физико-химический состав, структуру, морфологию продуктов коррозии, а также их влияние на коррозию покрытий.
4. Оценить перспективность применения гальванодиффузионных покрытий $FeNiZn$ для защиты от коррозии.

Научная новизна

Впервые получены антикоррозионные покрытия на основе γ -фазы Ni_2Zn_{11} комбинированием электроосаждения и диффузионного цинкования.

Показано, что при выщелачивании покрытий FeZn и NiZn важную роль играют гальванические эффекты, а продуктами выщелачивания являются твердые растворы Me(Zn) (где Me – это Fe или Ni), устойчивые при комнатной температуре в условиях свободной коррозии.

Показано различие в фазовом составе продуктов коррозии покрытий FeZn и NiZn, отмечается роль химической природы легирующего компонента в формировании и эволюции слоистых гидроксосоединений цинка.

Полученные результаты могут быть использованы для развития представлений о селективной коррозии сплавов на основе неблагородных металлов в условиях образования неравновесного коррозионного фазового слоя на поверхности.

Практическая ценность и реализация результатов работы

Практическая значимость работы состоит в определении коррозионного поведения при значительном разрушении и длительной эксплуатации диффузионных интерметаллических покрытий FeZn и NiZn, а также в разработке перспективных гальванодиффузионных антикоррозионных покрытий, сочетающих в себе преимущества как покрытий FeZn, так и NiZn.

Методология и методы исследования

Исследуемые покрытия получали способом диффузионного цинкования в порошках цинка с модифицированной поверхностью частиц. Способ нанесения покрытий заключается в нагреве металлических подложек в порошках цинка, частицы которого покрыты наноструктурированным оксидом цинка.

Для исследования химического и фазового состава покрытий использовали рентгенофлуоресцентную спектроскопию и рентгенофазовый анализ, соответственно. Морфологию поверхности покрытий до и после коррозионных испытаний, а также металлографические шлифы покрытий исследовали при помощи растровой электронной микроскопии.

Для изучения коррозионно-электрохимического поведения покрытий использовали потенциометрические и потенциодинамические измерения. Скорость коррозии определяли с помощью гравиметрии. Химический состав растворов до и после коррозии покрытий устанавливали атомно-абсорбционной спектрометрией.

Для идентификации продуктов коррозии применяли рентгенофазовый анализ, ИК-Фурье спектроскопию и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию.

Положения, выносимые на защиту

1. Особенности коррозии диффузионных интерметаллических покрытий FeZn и NiZn на основе δ - и γ -фаз соответственно, с учетом влияния толщины и химического состава покрытий на скорость коррозии.
2. Эволюция морфологии и физико-химического состава поверхности покрытий FeZn и NiZn при коррозии в щелочных и нейтральных растворах.
3. Особенности физико-химической природы слоистых гидроксосолей цинка в составе продуктов коррозии покрытий FeZn и NiZn.
4. Новый способ получения покрытий NiZn и FeNiZn диффузионным цинкованием.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов исследования обеспечена использованием комплекса аттестованных высокоточных современных приборов и взаимодополняющих физико-химических методов исследования состава, структуры, морфологии и свойств материалов, коррозионно-электрохимического поведения, а также соответствием результатов, полученных с помощью различных методов.

Апробация работы

Результаты исследований представлены на следующих конференциях: IX Всероссийская (с международным участием) научная конференция «Современные методы прикладной электрохимии» (Иваново, 2017); Всероссийская молодежная конференция «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа, 2018); Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (Воронеж, 2018, 2021); Российская молодежная научная конференция с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2019, 2021, 2022); XXII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков с международным участием (Нижний Новгород, 2019); II International conference «Corrosion and new materials, technologies in the oil & gas industry» – Corrosion Oil&Gas (Санкт-Петербург, 2021); XXIV Международная научно-практическая конференция «ТРУБЫ – 2021» (Челябинск, 2021); XXIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022); XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2023); II Всероссийская научная конференция с международным участием «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии» (Пермь, 2023); Всероссийская конференция «Электрохимия и коррозия металлов и сплавов» (Воронеж, 2023).

Исследования по теме работы были поддержаны грантом РФФИ № 20-43-740026 «Эволюция структурно-фазового состава и морфологии поверхности при анодном растворении гетерофазных интерметаллических пленок» (исполнитель); грантом Фонда поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» «Влияние химического и фазового состава интерметаллических покрытий на образование продуктов коррозии в средах различного состава» в 2023 г. (руководитель).

Личный вклад автора

Подбор, изучение и анализ литературных данных, изготовление и подготовка образцов покрытий, проведение исследований электрохимическими и физическими методами анализа, обработка экспериментальных данных. Обсуждение и обобщение полученных результатов выполнены автором совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 23 публикациях, в том числе 6 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science/Scopus, 16 статьях в сборниках материалов конференций и тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях. Результаты исследований обобщены в виде главы в коллективной монографии по актуальным вопросам электрохимии сплавов.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы (глава 1), материалов и методов исследования (глава 2), описания полученных результатов (глава 3), заключения, списка литературы и приложений. Полный объем диссертации составляет 144 страницы машинописного текста, включая 12 таблиц и 41 рисунок. Библиографический список содержит 170 наименований.

Благодарности

Автор диссертации выражает признательность научному руководителю к.х.н. Бирюкову А. И. за постановку задач, помощь в обсуждении результатов и всестороннюю поддержку; благодарность к.т.н. Галину Р. Г. – автору методики диффузионного цинкования за помощь в получении образцов покрытий; к.х.н. Белой Е. А. за ценные комментарии при интерпретации результатов; сотрудникам НОЦ «Нанотехнологии» ФГАОУ ВО «ЮУрГУ» (НИУ); Научного парка ФГБОУ

ВО «СПбГУ»; физического факультета ФГБОУ ВО «ЧелГУ» за помощь в проведении отдельных экспериментов и в обсуждении результатов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Коррозионно-электрохимическое поведение цинка в различных средах

1.1.1. Термодинамическая устойчивость цинка

Термодинамическая устойчивость цинка в водных растворах электролитов зависит от pH, анионного состава и др. [1]. Равновесие между цинком, его ионами в растворе и нерастворимыми продуктами коррозии для различных значений электродного потенциала и pH раствора представлено в виде диаграммы Пурбэ (рис. 1.1) [1 – 4].

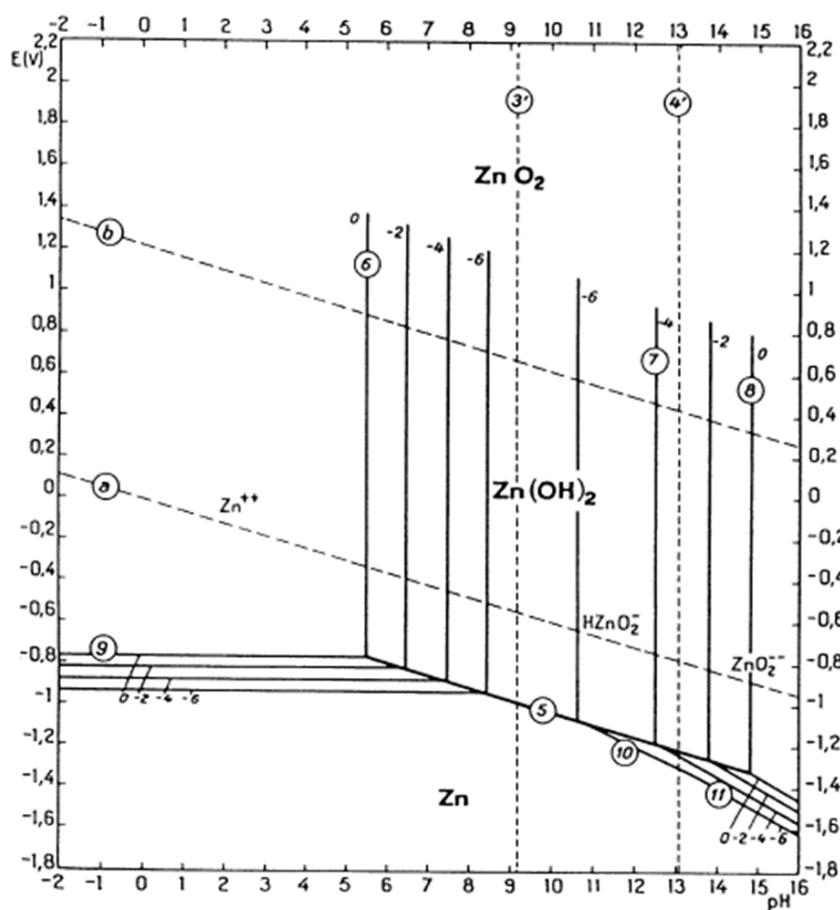


Рис. 1.1 – Диаграмма Пурбэ (E-pH) для системы Zn – H₂O при 25°C (с учетом Zn(OH)₂) [1].

Линии, обозначенные буквами *a* и *b*, представляют соответственно условия равновесия восстановления воды до газообразного водорода и окисления воды до газообразного кислорода, когда парциальное давление водорода или кислорода составляет 1 атм. при 25°C (табл. 1.1) [2].

Таблица 1.1 – Равновесные реакции цинка в водных растворах

Реакция	Равновесие
Два растворенных вещества	
1	$Zn^{2+} + H_2O = ZnOH^+ + H^+$
2	$ZnOH^+ + H_2O = HZnO_2^- + 2H^+$
3	$Zn^{2+} + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+$
4	$HZnO_2^- = ZnO_2^{2-} + H^+$
Два твердых вещества	
5	$Zn + H_2O = ZnO + 2H^+ + 2e^-$
Одно твердое и одно растворенное вещество	
6	$Zn^{2+} + H_2O = ZnO + 2H^+$
7	$ZnO + H_2O = HZnO_2^- + H^+$
8	$ZnO + H_2O = ZnO_2^{2-} + 2H^+$
9	$Zn = Zn^{2+} + 2e^-$
10	$Zn + 2H_2O = HZnO_2^- + 3H^+ + 2e^-$
11	$Zn + 2H_2O = ZnO_2^{2-} + 4H^+ + 2e^-$
Устойчивость воды	
(а)	$H_2 = 2H^+ + 2e^-$
(б)	$2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e^-$

Согласно рис. 1.1 область термодинамической устойчивости цинка находится ниже линии *a*, поэтому цинк термодинамически нестабилен в воде и водных растворах и имеет тенденцию растворяться с выделением водорода во всем диапазоне рН. В растворах с рН приблизительно от 8,5 до 12 цинк может покрываться гидроксидной пленкой, которая препятствует растворению. Диаграмма потенциал-рН действительна только в отсутствие химических веществ, с которыми цинк может образовывать растворимые комплексы или нерастворимые соединения [1 – 2, 4].

Стабильность оксидов и гидроксидов цинка в водных растворах зависит от рН (рис. 1.2). Гидроксиды цинка являются амфотерными, они растворяются в кислых растворах с образованием ионов Zn^{2+} , а в щелочных растворах с образованием бидинкратных или цинкратных ионов $HZnO_2^-$ и ZnO_2^{2-} [1, 4].

При комнатной температуре ϵ - $Zn(OH)_2$ наиболее устойчивое соединение, тогда как аморфный $Zn(OH)_2$ нестабилен [1].

Считается, что основные соли цинка создают надежный барьер для защиты поверхности металла от контакта с коррозионной средой. Более подробно механизм образования СК и ГЦ будет рассмотрен ниже.

1.1.2. Коррозионное поведение и механизм коррозии цинка в щелочных средах

Цинковые покрытия зачастую используются для защиты от коррозии стальных изделий в условиях повышенной щелочности среды. Это могут быть цементные поровые растворы, оказывающие негативное влияние на стальную арматуру, содовые и щелочные растворы химических производств [7 – 8]. Щелочные цинкатные растворы являются распространенным типом электролита в химических источниках тока, где в качестве активной анодной массы выступает металлический цинк [9], а кроме того при гальваническом получении цинковых покрытий. Реакционная способность цинка и его сплавов в щелочных средах имеет большое техническое значение, поскольку оцинкованная сталь подвергается щелочной обработке, например, при очистке от жиров и масел [10]. Цинкование стальных изделий часто применяется в трубопрокатной промышленности; при этом оцинкованные детали/трубы эксплуатируются не только в условиях воздействия атмосферы или агрессивных растворов, но и в почвах.

Коррозия цинка в щелочи имеет сложный механизм. При растворении цинка в щелочном растворе могут образовываться несколько оксидных/гидроксидных фаз. Наблюдается динамическое равновесие между процессами химического окисления цинка, роста оксидной пленки и растворения. Химическое окисление и растворение цинка имеют сопоставимые скорости, поэтому определить специфические механизмы анодного растворения только электрохимическими методами затруднительно.

На коррозионное поведение цинка значительное влияние оказывает рН среды. Минимальная скорость коррозии цинка наблюдается при рН от 8 до 11, что соответствует пассивному состоянию цинка на диаграмме Пурбэ. При рН больше 12, скорость коррозии цинка резко увеличивается. В сильно щелочных растворах

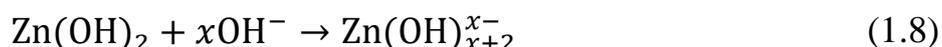
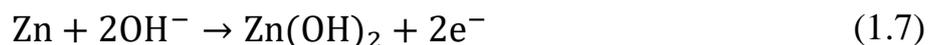
(рН > 13) основным соединением цинка, которое переходит в раствор, является $Zn(OH)_4^{2-}$ [11 – 14]. В системах, рН которых варьируется от 9,3 до 12,3 возможно образование промежуточных частиц, таких, как $Zn(OH)_y^{2-y}$, где у может принимать значения от 0 до 4 [10 – 12].

В [15] показано, как изменяется скорость коррозии (плотность обменного тока) цинка в растворах КОН в зависимости от концентрации КОН и концентрации ионов цинка. Плотность обменного тока увеличивается с концентрацией КОН и достигает максимума при концентрации КОН примерно 8 М. При этом влияние концентрации цинкат-ионов на скорость коррозии незначительно. Согласно Dirkse [16], уменьшение плотности обменного тока при высоких концентрациях КОН связано с ионной силой, которая влияет на подвижность реагирующих частиц и изменяет плотность обменного тока. Давыдов и др. [17] измерили предельную анодную плотность тока цинкового электрода в растворах КОН различной концентрации. Они обнаружили, что анодная предельная плотность тока, увеличивается с концентрацией КОН примерно до 6 М. Большие значения плотности тока коррозии для более высоких концентраций КОН объясняются с точки зрения высокой растворимости анодных продуктов реакции. Концентрация цинкат-ионов на поверхности электрода может быть намного выше, чем растворимость в объеме, и, таким образом, раствор вблизи поверхности перенасыщен. Вследствие образования ионов $[Zn(OH)_4]^{2-}$, которые поглощают ионы OH^- , концентрация OH^- на поверхности значительно ниже, чем в объеме.

Анодное растворение цинка в щелочных растворах может подавляться образованием поверхностных пленок в растворах карбонатов, нитратов, фосфатов, а также хроматов, молибдатов и вольфраматов [1]. В фосфатных растворах растворение цинка происходит через поверхностную пленку, которая изменяет состав и структуру с изменением рН. При рН > 12 действует механизм растворения-осаждения, тогда как при рН < 12 преобладает твердофазный процесс. Присутствие PO_4^{3-} -ионов способствует растворению цинка, тогда как присутствие HPO_4^{2-} -ионов ингибирует его. Было обнаружено, что присутствие Pb и Sn в щелочных растворах ингибирует растворение цинка в результате образования гладкой инертной

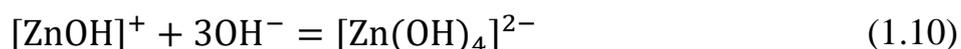
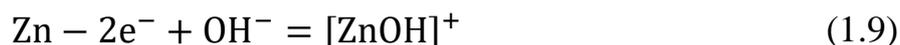
поверхностной пленки [1]. Силикат предотвращает осаждение твердой пленки на цинковом электроде в щелочных растворах и поэтому поддерживается высокая скорость растворения [18].

Авторами работы [10], в которой изучалось анодное окисление цинка в щелочном растворе, была предложена простейшая схема механизма реакции, включающая в себя две последовательные псевдоэлементарные стадии образования и растворения пленки:



Согласно предложенной модели, скорость окисления будет расти в геометрической прогрессии в течение периода активации, и скорость растворения будет равна скорости окисления. Однако, когда концентрация ионов цинка достигнет определенного критического уровня насыщения, она перестанет увеличиваться, а на поверхности образуется пленка $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Дальнейшее окисление цинка должно происходить через пористую пленку на границе раздела металл/гидроксид [10].

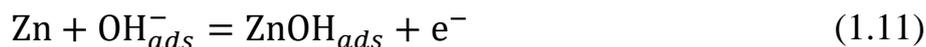
Растворение цинка в щелочи также представляют как двустадийную реакцию [19]:



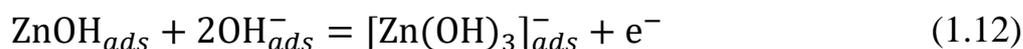
Реакция (1.9) протекает на поверхности раздела металл раствор, реакция (1.10) – в растворе. Вначале реакция (1.10) протекает с большой скоростью, поэтому интенсивность суммарного процесса определяется скоростью реакции (1.9). Это подтверждается линейным характером зависимости скорости коррозии от концентрации щелочи. По мере растворения цинка в щелочной среде накапливаются комплексные цинкат-ионы, в присутствии которых реакция (1.10) постепенно замедляется; скорость этой реакции и определяет последующий процесс растворения.

Согласно [13] сначала на поверхности протекает быстрый процесс отрыва

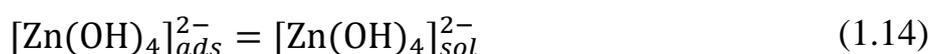
первого электрона при одновременной адсорбции гидроксид-иона:



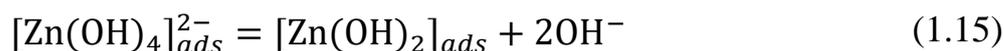
Затем адсорбционный комплекс разряжается, взаимодействуя с адсорбированными на поверхности гидроксид-ионами с образованием растворимого комплекса $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_{ads}^{2-}$.



Образовавшийся растворимый комплекс $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_{ads}^{2-}$ переходит в раствор, что сопряжено с диффузионными ограничениями:



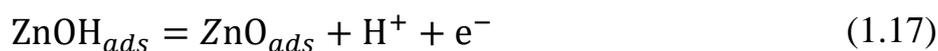
Из-за пересыщения приэлектродного слоя продуктами окисления цинка $[\text{Zn}(\text{OH})_4]_{ads}^{2-}$, они могут диссоциировать с образованием $[\text{Zn}(\text{OH})_2]_{ads}$.



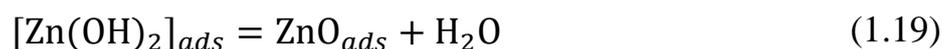
С другой стороны, адсорбционный комплекс ZnOH_{ads} может разряжаться, взаимодействуя с адсорбированными на поверхности гидроксид-ионами, также с образованием $[\text{Zn}(\text{OH})_2]_{ads}$, вызывающим пассивацию цинка:



или депротонироваться с образованием ZnO_{ads} , что также приводит к торможению суммарного процесса [20].



Комплекс $[\text{Zn}(\text{OH})_2]_{ads}$, также может вступать в реакцию дегидратации [12 – 13]:



1.1.3. Коррозионное поведение и механизм коррозии цинка в нейтральных средах

Коррозию цинка и состав продуктов коррозии в нейтральных средах различного состава и степени коррозионной агрессивности, изучали многие авторы [21 – 26]. Информация по механизму образования, составу и структуре продуктов атмосферной коррозии цинка приведена в обзоре Leygraf и Odnevall [21].

В работе [22] изучается механизм атмосферной коррозии цинка и железа в тонких адсорбционных слоях электролитов. Показано, что под тонкими пленками коррозия происходит по электрохимическому механизму. При этом в чистой влажной атмосфере потенциал цинка переходит из одной пассивной области в другую через стадию активации, что авторы связывают с разрушением первичного (воздушного) слоя оксида и трансформацией его во влажной среде во вторичный пассивный слой [22].

Механизм атмосферной коррозии цинка под тонкими пленками электролита (30 – 500 мкм) исследовали также в работе [23]. Скорость саморастворения цинка при этих условиях имеет максимум при всех толщинах пленок. По мере увеличения длительности эксперимента разницы между толщинами не наблюдается. Делается вывод о влиянии в первые 30 – 40 минут на скорость растворения цинка диффузии кислорода к поверхности металла.

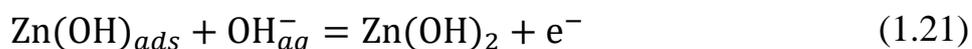
Уменьшение растворения цинка во времени связывается с увеличением концентрации у поверхности собственных ионов, а также с образованием пассивирующей пленки. Появление хлорид-ионов в пленке электролита приводит к смещению потенциала сначала в отрицательную, затем снова в положительную область. Переход в пассивное состояние связывается с образованием оксидных или гидроксидных слоев ZnO и $Zn(OH)_2$. Рыхлые продукты коррозии по данным [23] имеют состав $4ZnO \cdot CO_2 \cdot 4H_2O$, который аналогичен гидроцинкиту.

Начальные стадии окисления цинка при атмосферной коррозии исследовались в работе [24]. Показано, что во влажной атмосфере, которая не содержит примесей способных сорбироваться на металле и диссоциировать с образованием гидратированных ионов, растворение цинка протекает по

закономерностям, которые более свойственны «химическому механизму» окисления. В работе указывается, что при адсорбции воды на наиболее активных центрах поверхности металла (или оксида) происходит диссоциация молекул воды с образованием негидратированного протона и иона гидроксила.



Гидроксил-ион хемосорбируется с образованием поверхностного комплекса с металлом. Степень заполнения поверхности хемосорбционным комплексом связана с количеством физически адсорбированной воды. Предполагается, что при этом гидроксильные группы взаимодействуют с поверхностным комплексом по схеме:



Скорость образования гидроксида цинка определяется на начальных стадиях скоростью переноса заряда, последующее растворение металла определяется скоростью разрушения $\text{Zn}(\text{OH})_2$ на границе с адсорбированными полимолекулярными слоями влаги [24].

Скорость коррозии цинка в области положительных температур определяется толщиной адсорбированных слоев влаги и падает с ростом температуры [25]. В области отрицательных температур превалирующее значение приобретает подвижность молекул воды в адсорбированном слое и скорость поверхностных реакций.

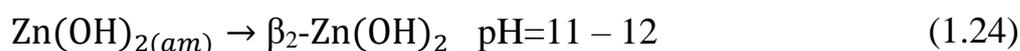
Идентификация продуктов коррозии цинка проведена в работе [26]. В составе продуктов коррозии после 2 лет испытаний были обнаружены: основной карбонат цинка $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, нейтральный сульфат цинка ZnSO_4 с различной степенью гидратации, гидрат окиси цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, основной хлорид цинка $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$, а также основной сульфат цинка различного химического состава ($\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [26]. Основным продуктом коррозии цинка в сельской, степной и приморской атмосферах (экспозиция под открытым небом) является основной карбонат. В атмосфере, загрязненной сернистым газом образуется нейтральный сульфат с различными степенями

гидратации, а также основной сульфат цинка. Образование основного хлорида цинка фиксируется только в промышленных районах.

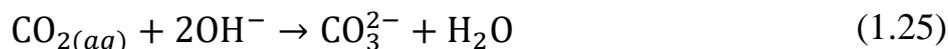
Состав продуктов коррозии цинка при погружении в нейтральные среды также зависит от анионного состава и pH среды, и аналогичен составу продуктов атмосферной коррозии.

Принято, что на первой стадии коррозии цинка образуется гидроксид цинка $Zn(OH)_2$, механизм образования которого описан выше.

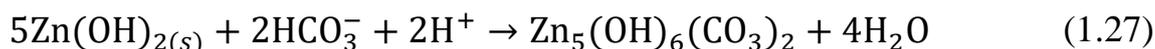
Дальнейшее физико-химическое преобразование $Zn(OH)_2$ зависит от pH раствора у поверхности корродирующего металла:



Раствор, находящийся в контакте с воздухом, насыщен CO_2 , который вступает в реакции [21, 27 – 38]:



При взаимодействии $Zn(OH)_2$ с CO_3^{2-} и HCO_3^- , в течение нескольких часов образуется основной карбонат цинка [21, 39]:



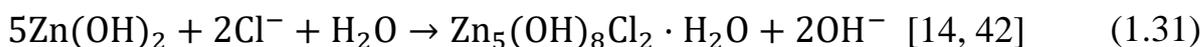
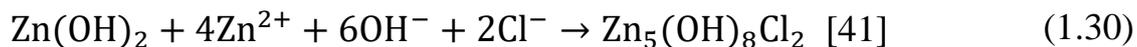
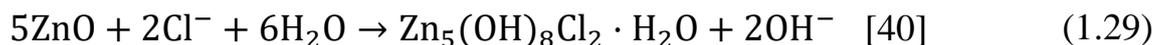
В растворе с большой концентрацией хлорид-ионов он превращается в основной хлорид цинка. Этот процесс может занимать до нескольких дней. При продолжительной выдержке СК под воздействием SO_2 и SO_4^{2-} может преобразоваться в основной сульфат сложного строения $NaZn_4Cl_2(OH)_6SO_4 \cdot 6H_2O$ [21].

Если концентрация хлорид-ионов более 0,01 М (pH около 7), CO_2 отсутствует, то происходит образование основного хлорида цинка напрямую из ZnO или $Zn(OH)_2$ [14, 40 – 42]:

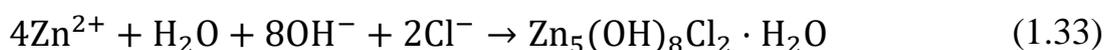


Образование основного хлорида цинка описывают и другими химическими

реакциями:



В любом из предложенных механизмов $\text{Zn}(\text{OH})_2$ функционирует как затравочный кристалл, из которого образуются другие соединения. Некоторые авторы [39, 43] описывают образование основного хлорида цинка через химическое осаждение из насыщенного ионами раствора вблизи поверхности металла с помощью брутто-реакций:



Коррозия цинка имеет локальный характер. Это сказывается на морфологии продуктов коррозии цинка. При коррозии в хлоридсодержащих растворах наблюдается подкисление анодных участков. Здесь же возрастает концентрация Cl^- ионов [31, 44]. Катодные области, находящиеся на периферии корродирующих участков, имеет более высокий pH. Растворенный кислород восстанавливается на катодных участках поверхности, и, образующиеся OH^- диффундируют к анодным участкам (рис. 1.5). Симонколлеит образуется преимущественно на анодных участках поверхности, в то время как катодные участки заполняются гидроцинкитом [21, 31, 44].

Основной хлорид и основной карбонат цинка сосуществуют в слоях продуктов коррозии. В работе [45] с помощью рамановской спектроскопии установили, что при невысокой концентрации Cl^- на поверхности корродирующего цинка существует не гидроцинкит в чистом виде, а соединение со структурой гидроцинкита, содержащее случайные анионы хлора. При повышении концентрации хлорид-ионов формируется сложный слой, в котором, верхний слой – это основной карбонат цинка, а слой, контактирующий с металлом, состоит из основного хлорида цинка. С увеличением концентрации хлорид-ионов гидроцинкит становится все более неустойчивым, разрушается и заменяется на

симонколлеит [45].

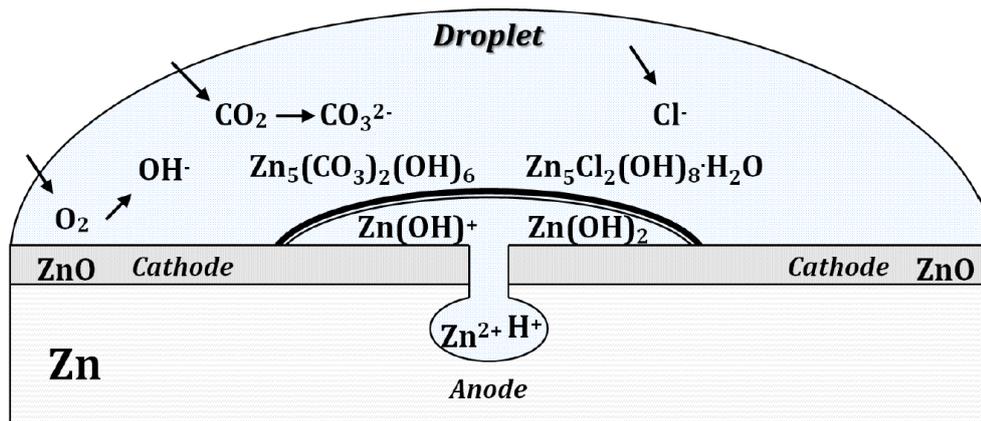


Рис. 1.5 – Схематическая модель атмосферной коррозии цинка в морской среде.

Характерными особенностями являются центральная анодная (кислотная) и периферийная катодная (основная) области, а также образование $Zn(CO_3)_2(OH)_6$ и $Zn_5Cl_2(OH)_8 \cdot H_2O$ на различных участках поверхности [21]

На способность слоя продуктов коррозии замедлять коррозию цинка влияет следующее: компактность и однородность слоя; пористость; ионная проводимость; электропроводность; гидрофобность. Среди перечисленных факторов достаточно сложно выделить доминирующий [45 – 49].

На защитную способность продуктов коррозии цинка оказывает значительное влияние и состав раствора. Симонколлеит стабилен в условиях достаточного количества Cl^- в растворе в отсутствии избытка OH^- и CO_3^{2-} . При повышении pH СК превращается в менее компактный ZnO, не защищающий цинк от дальнейшего растворения. В присутствии HCO_3^- ионов симонколлеит может превращаться в карбонат натрия-цинка $Na_2Zn_3(CO_3)_4$ (при 0,5 – 1,0 М HCO_3^-) или в ГЦ (при 0,05 М HCO_3^-) [46]. Превращение симонколлеита в гидроцинкит затруднено, так как требует перестройки слоев и изменения межслоевых расстояний в структуре этих солей. Все это может привести к образованию аморфной структуры и потери сцепления с подложкой, а, следовательно, и к потере защитного эффекта.

1.2. Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий FeZn и NiZn в различных средах

1.2.1. Способы получения и физико-химические свойства покрытий FeZn и NiZn

Существуют различные способы нанесения цинковых покрытий: электроосаждение; цинкование погружением в расплав цинка (т.н. «горячие» цинковые покрытия); диффузионное легирование (шерардизация); холодное газодинамическое напыление; диффузионный отжиг и т. д.

Электроосаждение. Совместное электроосаждение Fe и Zn применяется достаточно редко. Используют гальванические ванны [50 – 52], содержащие в различных соотношениях соли железа и цинка (в основном хлориды и сульфаты), а также различные добавки, как влияющие на свойства покрытия, так и поддерживающие химическое равновесие в ванне. Состав получаемых покрытий зависит от концентрации цинка в ванне [51].

Покрытия FeZn, полученные электроосаждением, преимущественно гетерофазные и включают фазы различного состава.

В таблице 1.2 представлены FeZn фазы согласно диаграмме Fe – Zn [53 – 56]:

Таблица 1.2 – Характеристика фаз системы Fe – Zn [53 – 56]

№ п/п	Фаза	Формула	w _{Fe} , масс. %	Тип кристаллической решетки
1	η-фаза	Zn(Fe)	до 0,03	гексагональная плотноупакованная
2	ζ-фаза	FeZn ₁₃	5,0 – 6,0	моноклинная
3	δ-фаза	FeZn ₁₀	7,0 – 11,5	гексагональная
4	Γ-фаза	Fe ₃ Zn ₁₀	23,5 – 28,0	объемно-центрированная кубическая
5	α-фаза	Fe(Zn)	от 91,5	объемно-центрированная кубическая

Ранее δ-фазу подразделяли на два структурных типа, в зависимости от морфологии: δ_{1P}, (палисадную морфологию, обнаруженную в богатой цинком области) и δ_{1K}, (компактную морфологию, обнаруженную в области более высоких концентраций железа при длительных выдержках (4 часа) и высокой температуре (558°C)) [57]. Позже было доказано, что обе морфологии имеют одинаковую

кристаллографическую структуру [58] и в настоящее время они обе называются δ -фазой.

Исключительно с помощью совместного электроосаждения получают покрытия NiZn [59 – 64]. Особенностью является то, что процесс протекает по механизму аномального соосаждения (в первую очередь осаждается электроотрицательный компонент – Zn), что обычно объясняют механизмом гидроксильного подавления (hydroxide suppression mechanism). Вследствие протекания побочной реакции выделения водорода происходит подщелачивание среды, которое способствует образованию адсорбированного гидроксида цинка. Таким образом восстановление металлического цинка происходит из адсорбированной гидроксидной пленки, которая препятствует переносу никеля к поверхности электрода [62 – 63].

Фазовый состав гальванических NiZn покрытий, как и FeZn, зависит от плотности тока, состава раствора, температуры и др. параметров процесса. В таблице 1.3 представлены NiZn фазы согласно диаграмме состояния Ni – Zn [55, 60, 64 – 66].

Таблица 1.3 – Характеристика фаз системы Ni – Zn [55, 64 – 66]

№ п/п	Фаза	Формула	w_{Ni} , масс. %	Тип кристаллической решетки
1	η -фаза	Zn(Ni)	до 5	гексагональная
2	δ -фаза	Ni_3Zn_{22}	10,0 – 12,3	моноклинная
3	γ -фаза	Ni_2Zn_{11}	13,9 – 28,0	объемно-центрированная кубическая
4	β_1 -фаза	β_1-Ni	45,5 – 51,9	тетрагональная
5	β -фаза	$\beta-Ni$	39,1 – 50,0	примитивная
6	α -фаза	Ni(Zn)	более 58,1	гранцентрированная кубическая

γ -фазе также приписываются формулы $NiZn_3$, Ni_3Zn_{10} , Ni_5Zn_{21} , Ni_4Zn_{22} [59].

«Горячее» цинкование – это процесс, при котором покрытия образуются при погружении стальных изделий в ванну с расплавленным цинком [67 – 69]. Это старейший и наиболее распространенный процесс получения цинковых покрытий. Как правило, изделие, подлежащее цинкованию, очищают, травят и флюсуют в периодическом процессе или подвергают термообработке в восстановительной атмосфере для удаления поверхностного оксидного слоя в процессе непрерывного

цинкования. Затем его погружают в ванну с расплавленным цинком на время, достаточное для его смачивания и сплавления с цинком, после чего извлекают и охлаждают [70].

Полученное покрытие связано со стальной основой слоями сплава Zn–Fe, включая слой практически чистого цинка на поверхности [71]. Толщина покрытия определяется скоростью диффузии цинка через образующиеся Zn–Fe фазы [72 – 74] к стальной подложке.

В процессе «горячего» цинкования сначала формируется слой ζ -, затем слой δ - и, наконец, слой Γ -фазы. Слой ζ -фазы сначала быстро растёт, но затем скорость роста падает, при этом рост δ -фазы сначала медленнее, чем у ζ -фазы, но затем скорость ее роста увеличивается. Скорость роста Γ -фазы медленная, ее образуется достаточно мало и эта фаза плохо различима под микроскопом [75].

Таким образом, поверхностные слои покрытий, полученных из расплава цинка, содержат большое количество цинка и представлены ζ -фазой, или, в зависимости от условий, η -фазой. Чтобы повысить содержание δ -фазы с высоким содержанием железа проводят дополнительный диффузионный отжиг покрытий [75].

Диффузионный отжиг – способ модификации покрытий, основанный на термической обработке «горячих» цинковых покрытий. Отжиг проводят при температурах 500 – 700°C в течение 5 – 20 минут в результате чего получают полностью интерметаллическое покрытие. После диффузионного отжига в структуре покрытия полностью исчезает η -фаза. Покрытие состоит из δ - и ζ -фаз. При этом наблюдается увеличение пористости покрытия и размера кристаллов, составляющих его структуру [76].

Диффузионное цинковое (ДЦ) покрытие – вид защитного цинкового покрытия, наносимого на стальные изделия из паровой фазы при контакте с порошками на основе цинка при температурах, близких к температуре плавления цинка (419°C). Процесс, который также называют шерардизацией, имеет преимущество перед электроосаждением и «горячим» цинкованием, заключающееся в более высокой адгезии и однородности покрытий [77]. Они также

считаются более устойчивыми к коррозии, чем другие покрытия. В отличие от других типов, такие покрытия состоят из интерметаллических фаз Fe–Zn без чистого цинка или η -фазы на поверхности, что положительно влияет на коррозионную стойкость. В зависимости от параметров процесса (время, температура и состав порошка) покрытие может включать в себя δ - или ζ -фазу [77 – 80].

Диффузионное цинкование проводится в закрытых вращающихся или стационарных ретортах, в которые образцы помещаются вместе с цинковым порошком и оксидом алюминия в качестве балластной добавки. Нередко добавляют хлористый аммоний или цинк для активации процесса. Реторта выдерживается при температуре 380 – 450°C [81], что позволяет создать на поверхности стали слой интерметаллической фазы Fe–Zn. Достоинством диффузионного цинкования является отсутствие рекристаллизации и водородного охрупчивания стали. Недостатком диффузионного нанесения является относительно длительное время обработки. Для получения покрытий толщиной 50–70 мкм требуется от 2 до 4 часов. Химический состав стали не оказывает заметного влияния на толщину и структуру получаемых покрытий, а лимитирующей стадией цинкования является перенос цинка из порошковой смеси к поверхности изделия [82].

Применение многокомпонентных смесей для диффузионного цинкования, включающих балласты и активаторы, накладывает ряд ограничений на эксплуатацию и хранение смеси. Галиным Р. Г. [83] разработан способ гидротермальной обработки порошков цинка, позволяющий использовать их непосредственно в процессе термодиффузионного цинкования без добавок, что существенно упрощает процесс и допускает многократное использование порошка. Используемые порошки содержат до 95 масс. % Zn, поверхность частиц цинка покрыта наноструктурированным оксидом цинка. Оксидный поверхностный игольчатый слой [79] эффективно изолирует металлические ядра частиц, предотвращая их спекание и прилипание к поверхности стали при температуре до

600°C, что исключает необходимость использования инертных компонентов (рис. 1.6).

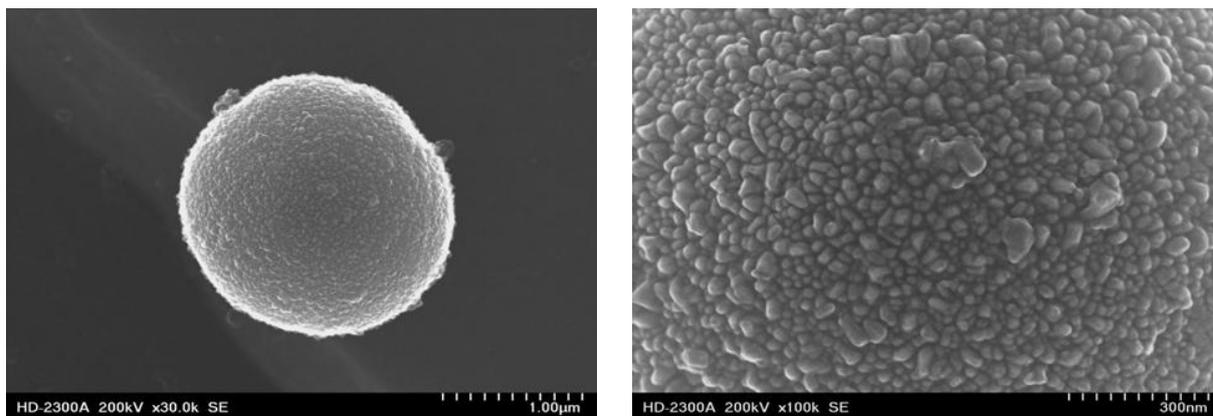


Рис. 1.6 – СЭМ-изображения частицы цинка с нанокристаллизованным оксидом на ее поверхности [79]

При температурах, близких к температуре плавления цинка, металлическое ядро частицы плавится и образуется выпуклый мениск в порах оксидного слоя диаметром несколько нанометров. Тогда давление пара над поверхностью определяется капиллярным эффектом и может на порядки превышать равновесное давление пара над плоской поверхностью [78 – 79]. Процесс внедрен ООО «ВИКА-ГАЛ» (г. Челябинск) на трубных заводах для производства оцинкованных муфт насосно-компрессорных труб, а также на других предприятиях для цинкования различных изделий.

1.2.2. Коррозионное поведение покрытий FeZn и NiZn в щелочных средах

Коррозия покрытий, в которых металлы отличаются по своим электродным потенциалам, может сопровождаться преимущественным растворением электроотрицательного компонента, то есть приобретать селективный характер [84 – 103]. В литературе приводятся данные по исследованию селективного растворения сплавов благородных металлов, латуней и др. На основе изучения этих сплавов предложены следующие механизмы селективного растворения [103]:

- 1) Растворение по механизму объемной диффузии
- 2) Псевдоселективное растворение (ионизация – обратное осаждение)
- 3) Селективное растворение с фазовой перегруппировкой

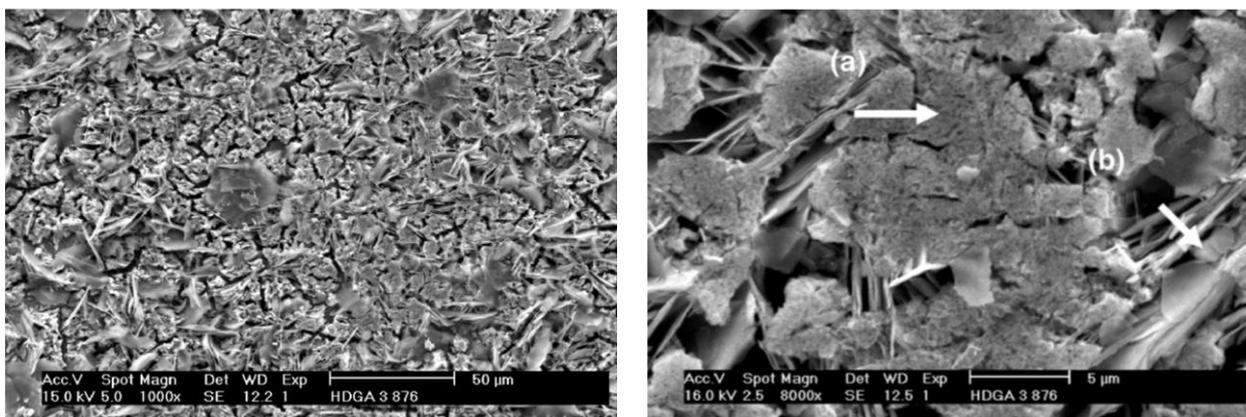
Указанные механизмы справедливы по отношению к гомогенным сплавам, где отдельные компоненты проявляют свои собственные электрохимические свойства. В случае гетерофазных сплавов взаимодействие с электролитом приводит к преимущественному растворению электроотрицательной фазы и накоплению на поверхности электроположительной.

Селективное растворение оказывает как негативное влияние на коррозию, ускоряя процесс растворения, так и положительное, увеличивая коррозионную стойкость за счет обогащения поверхности более электроположительным металлом. Характер растворения может изменяться с течением времени. Так, начальное селективное растворение может перейти в равномерное (когда растворяются оба компонента сплава) и наоборот.

Сплавы цинка также подвержены селективному растворению, однако, данным сплавам в научной литературе уделяется гораздо меньше внимания, по сравнению, например, с алюминидами. Большинство исследований селективного растворения сплавов на основе цинка сосредоточено на системах Cu – Zn и Ni – Zn. Помимо селективного растворения, на коррозионное поведение сплавных покрытий оказывают влияние морфология, химический и фазовый состав поверхностного слоя, образующегося в процессе выдержки в коррозионной среде [86 – 88, 91, 98].

В результате избирательного растворения электроотрицательного компонента сплава образуются трещины и дефекты [98]. С электролитом могут контактировать как наружные, так и внутренние слои покрытия, представляющие собой разные фазы. Они отличаются между собой концентрацией цинка и имеют различные электродные потенциалы. Появление гальванической связи между фазами и возникновение неравномерного трехмерного фронта растворения [93] приводит к одновременному коррозионному разрушению всех фаз (рис. 1.7) [92, 97].

Коррозию FeZn сплавов и покрытий в щелочных средах изучали преимущественно при исследовании стойкости и эксплуатации оцинкованной стальной арматуры в железобетонных изделиях [69, 71].



а

б

Рис. 1.7 – Сканирующие электронные микрофотографии оцинкованной стали после анодной поляризации до -876 мВ ($3,42$ М NaCl + $0,35$ М $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$). На рис. (б) стрелками отмечены: губчатая фаза (а) и пластинки (б) [92]

Стальная арматура при производстве подвергается «горячему» цинкованию. Поверхностные слои «горячих» цинковых покрытий преимущественно состоят из η - и ζ -фаз с высоким содержанием цинка [1 – 2]. Как следствие, их коррозионное поведение интерпретируют на основе представлений о коррозии чистого цинка, однако такой подход часто неприменим для описания покрытий, которые состоят из δ -фазы с большим содержанием железа [78 – 79].

Коррозионное поведение цинковых покрытий, как легированных, так и нелегированных, редко изучается непосредственно в растворах щелочи, так как известно, что цинк коррозионно не устойчив в растворах с рН более $10,0$ – $11,0$, и, тем более, в крепких щелочных растворах. Чаще всего коррозионное поведение и стойкость покрытий изучают в карбонатных щелочных растворах, которые имитируют или составляют среду цементных поровых растворов. Нередко оцинкованная стальная арматура используется при изготовлении железобетонных конструкций и сведения о стойкости таких изделий, как при изготовлении железобетонных изделий, так и при их эксплуатации, имеют большое значение для производителей металлоконструкций, строительных материалов и т.п.

Механизм коррозии в щелочных растворах, имитирующих поровые бетонные растворы, объясняется следующим: в результате снижения значения рН раствора уменьшается пассивация, и потенциал становится более отрицательным,

что приводит к образованию питтингов в арматурной стали [72]. При рН 12,5 образующиеся на поверхности коррозионные соединения более стабильны и устойчивы, по сравнению с образующимися при более низком рН, поэтому при таком рН наблюдается большая склонность к возникновению питтинговой коррозии [73 – 74].

Значение рН раствора, создаваемое изначальным количеством щелочи (КОН и NaOH), определяет начальную скорость коррозии и последующее поведение оцинкованного покрытия: при рН менее 12,0 происходит локальная коррозия, а значении более 13,4 происходит полное растворение покрытия и контакт стальной основы с раствором [104].

Продукты коррозии на оцинкованной стали, погруженной в простой бетон, в основном состоят из цинкита (ZnO), а бетон, с высоким содержанием карбоната кальция, также показывает образование гидроксидов цинка кальция, $Ca(Zn(OH)_3)_2 \cdot H_2O$ и в меньшей степени симонколлита ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$). Содержание кальциевого наполнителя влияет на осуществимость проникновения хлорид-ионов и, следовательно, влияет на долговечность железобетонных конструкций [77].

Ингибирующее действие высоких концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов на локальную коррозию подтверждается исследованиями на сталях различного состава, как в щелочных, так и карбонизированных растворах, имитирующих строительные бетонные, в присутствии хлорид-ионов. В карбонизированных растворах значение рН менее 9,0 и углеродистая сталь не пассивируется, поэтому при относительно низком содержании хлорид-ионов (не превышающее 0,5%) коррозионностойкими являются стали с низким содержанием хрома (13 %). В щелочной же среде эти стали могут использоваться в растворах, содержащих до 2% хлорид-ионов. Однако, при значениях рН, характерных для карбонизированных растворов, следует рассматривать использование оцинкованной стали вследствие ее сопоставимой коррозионной стойкости. Повышение же температуры (от 20 до 400°C) приводит к уменьшению локальной коррозии [105].

В имитирующем цементный концентрат щелочном растворе (состава $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{KOH} + \text{NaOH}$) высокая концентрация гидрокарбонатов увеличивает стабильность пассивирующей пленки и повышает коррозионную стойкость стального образца, а низкая концентрация – ускоряет коррозию. В тоже время добавление гидрокарбонат-ионов в цементный раствор снижает уровень хлорид-ионов, необходимый для активной коррозии и повышает коррозионную восприимчивость образцов стали, что не согласуется с полученными данными для имитирующего раствора. Данное различие в результатах сводится к различию в составах растворов – за исключением моделирования щелочности, цементный раствор представляет собой реальную среду бетонной конструкции, в которой дополнительное действие оказывает гидратация самого цемента [106].

Изучение влияния времени выдержки на потенциал коррозии в щелочном растворе с хлорид-ионами показало, что при их малом содержании (0,01 моль/л и меньше) потенциал коррозии сдвигается в положительную область, а ток коррозии уменьшается с увеличением времени выдержки (до 4 часов) из-за самопассивации в щелочном растворе. Однако, с превышением указанной концентрации хлорид-ионов, зависимость меняется: потенциал сдвигается в отрицательную область, а ток коррозии растет вместе с увеличением времени выдержки, что связано с возникновением хлорид-индуцированной коррозии и разрушением пассивной пленки на поверхности. При содержании хлорид-ионов ниже критического значения (0,01 моль/л), пассивная пленка на стальной поверхности растет со временем погружения. Но, как только концентрация хлоридов превышает это значение, пленка истончается, и происходит локальный пробой [107].

Видно, что коррозионное поведение FeZn покрытий в цементных поровых растворах изучено достаточно полно. Исследованы продукты коррозии, влияние толщины и условий изготовления на коррозию и эксплуатационную надежность изделий. В тоже время, как указывалось ранее, данные исследования опираются лишь на изучение поверхностных слоев покрытий, имеющих достаточно большую концентрацию цинка, и представленных η - и ζ -фазами. Соответственно, исследователи моделируют коррозионное поведение изучаемых покрытий

опираясь на механизм коррозии цинка. Остается мало освещенным вопрос о коррозии покрытий при длительном разрушении, способны ли они и далее защищать стальное изделие от коррозии в агрессивной среде. Кроме того, коррозионное поведение фаз с различным содержанием железа будет отличаться.

При анализе коррозионного поведения покрытий в карбонатных растворах на коррозионную устойчивость несомненно влияют продукты коррозии, то есть карбонаты цинка и оксид цинка. Избежать влияния этих соединений на анализ механизма коррозии возможно, применяя высококонцентрированные растворы, которые, во-первых, препятствуют образованию продуктов (карбонатов), а во-вторых, усиливают коррозию и позволяют в полной мере исследовать разрушение покрытий вплоть до стальной подложки.

Покрытия NiZn мало используются для антикоррозионной защиты стальных изделий в щелочных и карбонатно-щелочных средах. Это может быть связано со слабыми антикоррозионными свойствами гальванических покрытий в высококонцентрированных щелочных растворах из-за их пористости, неоднородности и, зачастую, слабой механической стойкости.

В тоже время коррозию сплавов NiZn в щелочных растворах изучали при получении нанопористых металлических пленок, используя NiZn в качестве сплава-прекурсора. В щелочных растворах сплавы NiZn подвергаются селективному растворению цинка. Это используют для создания электродов на основе каталитически активного никеля (скелетного никеля, никеля Ренея) с большой площадью поверхности.

Процесс растворения NiZn в щелочи сопровождается появлением большого количества крупных трещин [108], поверхность сплава значительно обогащается никелем [108 – 111]. Трещины могут пронизывать все покрытие и достигать подложки. Помимо трещин процесс селективного удаления цинка сопровождается появлением большого количества пор. Авторы [112] отмечают, что во время электрохимического растворения NiZn происходит образование трехмерных нанопористых никелевых пленок с открытыми порами и связками наноразмеров (рис. 1.8). Толщину, диаметр и плотность пор трехмерных нанопористых

никелевых пленок можно удобно настраивать путем подбора количества электроосажденного цинка [112].

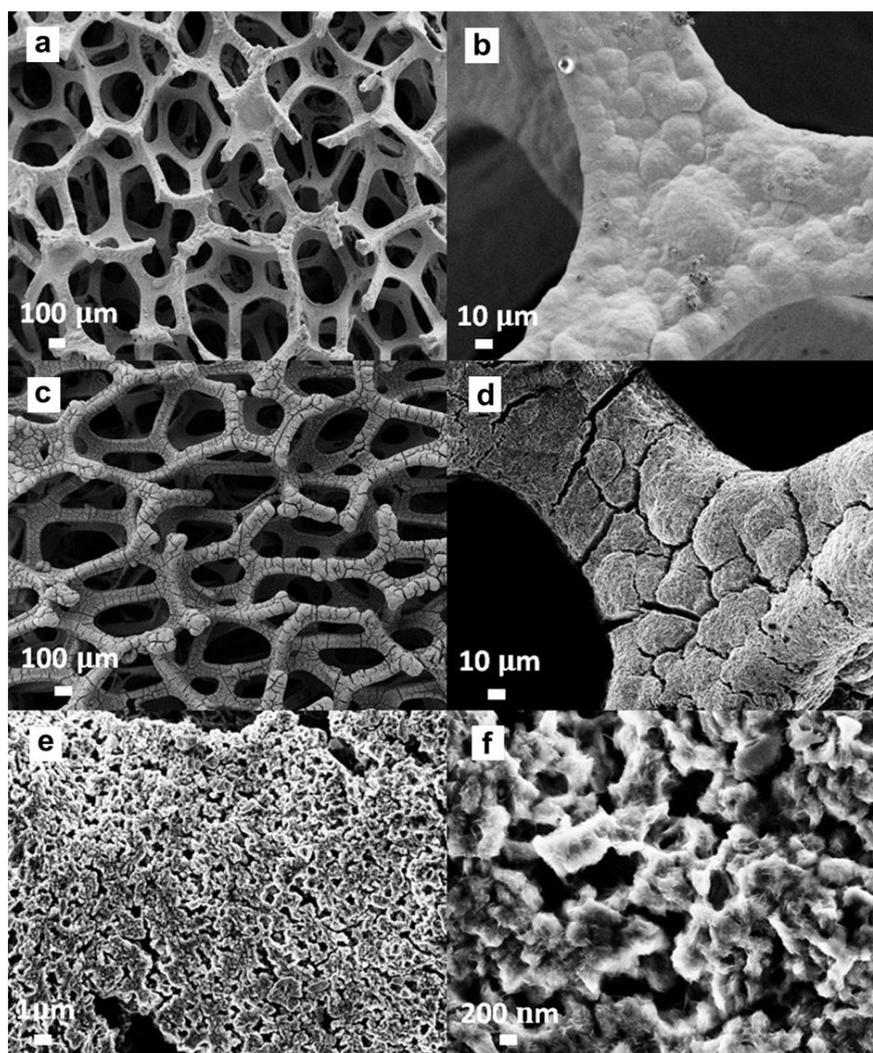


Рис. 1.8 – Снимки SEM пены Ni (a, b) и пористой пены Ni (c, d, e, f), полученные в результате селективного растворения [112]

Авторы [113 – 114] отмечают, что цинк не полностью выщелачивается из объемного сплава NiZn, а растворяется преимущественно с участков поверхности, таких как террасы или ступени, и никель должен накапливаться на поверхности и локально блокировать дальнейшее растворение.

Согласно представлениям [59, 115] растворение бинарных сплавов (в том числе системы NiZn) протекает в 4 стадии:

1. Быстрое растворение электроотрицательного компонента;
2. Перегруппировка атомов электроположительных компонентов в кластеры;

3. Слияние и рост соседних кластеров электроположительных компонентов с образованием связей между ними;
4. Увеличение связей между кластерами.

Согласно [116] интерметаллид NiZn подвергается селективному растворению цинка, что обеспечивает высокую концентрацию структурных дефектов в поверхностном слое:



Дефекты могут играть роль неравновесных активных центров на поверхности электрода. В активных центрах атомы никеля выступают в качестве промежуточных частиц, химически сопрягающих селективное растворение цинка и ионизацию никеля [116].

Скорость растворения и устойчивость сплава в концентрированной щелочи нелинейно зависят от концентрации цинка. В работе [109] подробно изучен этот вопрос при растворении NiZn в 10 М щелочи. Было обнаружено, что сплавы с концентрацией цинка менее 22 мол. % вообще не растворяются в щелочи. При увеличении концентрации цинка сплав начинает подвергаться селективному растворению электроотрицательного компонента. Количество растворенного цинка быстро растет с увеличением содержания цинка в сплаве более 22 мол. %. При концентрации 55 – 58 мол. % наблюдается максимум, и затем резкий минимум при 65 – 69 мол. %. Далее содержание цинка в растворе растет по мере увеличения концентрации цинка в сплаве. Такую зависимость авторы [109] объясняют различиями в фазовом составе электролитических NiZn покрытий.

Сплавы с концентрацией цинка менее 50 – 60 мол. % можно отнести к твердым растворам цинка в матрице Ni (α -фаза). В диапазоне от 50 – 60 до 70 – 80 мол. % сосуществуют α - и γ -фазы. Чистая γ -фаза существует в узком диапазоне при концентрации цинка 75 – 80 мол. %. Отсутствие растворения цинка из сплавов NiZn с концентрацией последнего менее 22 мол. % объясняют чрезвычайно низкой активностью цинка в разбавленных твердых растворах α -фаз.

1.2.3. Коррозионное поведение покрытий FeZn и NiZn в нейтральных средах

Цинковые покрытия применяются для защиты металлоконструкций в жилищно-коммунальном строительстве, при производстве труб различного сортамента и назначения, деталей транспортных систем. В нефтепромысловой и газовой отрасли используются цинковые покрытия для создания как антикоррозионной защиты, так и для улучшения механических свойств резьбовых соединений.

Все перечисленные изделия чаще всего эксплуатируются при воздействии атмосферы, пресных и морских вод, то есть в нейтральных средах с различной коррозионной активностью, которая обуславливается наличием растворенных солей и коррозионно-агрессивных газов.

Обзор результатов исследования коррозионного поведения покрытий FeZn в атмосферных условиях приведен в работе [21]. Авторы вывели основные последовательности образования продуктов коррозии на цинковом или оцинкованном листе в атмосферных условиях. В обзоре, как и во многих других работах не рассматривается влияние железа, входящего в состав поверхностных слоев покрытий, на коррозионное поведение и механизм коррозии покрытий в целом.

Коррозионное воздействие слабоминерализованных сред горячего и холодного водоснабжения на покрытия FeZn изучалось в работах [117 – 119].

При контакте с горячей водой на оцинкованной стали формируются карбонат железа, смешанный карбонат железа-цинка, гетит, лепидокрокит и акаганейт, а также компоненты, не содержащие железо. Контакт оцинкованной стали с горячей водой достаточной жесткости приводит к образованию нерастворимых защитных слоев карбоната кальция, а также карбонатов железа. Однако в разных условиях ионы железа (II) могут присутствовать и в виде смешанного оксида железа (Fe_3O_4), особенно при воздействии высоких температур. Впоследствии ионы железа (II) могут окислиться до железа (III) и существовать в виде гетита [117].

Согласно [119] на диффузионных цинковых покрытиях в средах горячего (ГВС) и холодного водоснабжения (ХВС) образуются как гидроцинкит, так и карбонат кальция. При этом гидроцинкит покрывает покрытие из δ -фазы плотным слоем, тогда как карбонат кальция наблюдается в виде отдельных шаровых образований. Кроме того, стационарный потенциал покрытий в среде ХВС несколько положительнее, чем в среде ГВС, тогда как до выдержки они были примерно одинаковы.

Ток коррозии образцов после выдержки в средах горячего и холодного водоснабжения снижается в 3 – 4 раза по сравнению с покрытием до выдержки. Увеличение времени выдержки в горячей воде также снижает ток коррозии ДЦ покрытий в 3%-ном растворе NaCl. Для покрытий, выдержанных в средах ХВС и длительной выдержке в ГВС (3360 ч), ток коррозии почти не отличается, что автор связывает с образованием соединений на поверхности образцов – шаровой формы в холодной воде и кристаллической – в горячей. Делается предположение, что образующиеся продукты коррозии и отложения в средах ГВС и ХВС обладают схожими защитными свойствами, несмотря на разный химический состав и форму [119].

Скорость коррозии покрытий FeZn в нейтральных средах нелинейно зависит от концентрации железа. Большой коррозионной стойкостью характеризуются гальванические покрытия FeZn с концентрацией железа от 10 до 25 масс. % [120 – 123]. Увеличение содержания железа выше 20 масс. % приводит к ускорению коррозии, а наиболее замедленным по данным [69, 73, 120 – 121, 123 – 128] процесс является при концентрации железа 10 масс. %. Следует отметить, что данной оптимальной концентрации железа в большинстве случаев отвечают FeZn покрытия, прошедшие дополнительный отжиг и состоящие из δ -фазы. Наблюдаемый эффект можно связать с особенностями кристаллического строения и коррозионным поведением δ -фазы. Кроме того, предполагается, что при концентрации 10 масс. % Fe происходит ингибирование реакции восстановления O_2 в нейтральном растворе NaCl из-за образования барьерного слоя на основе $Zn(OH)_2$, равномерно распределенного по поверхности покрытия и, в отличие от

полупроводникового ZnO, характеризующегося крайне низкой электронной проводимостью [120].

Во многих работах по коррозии цинковых покрытий указывается, что основными продуктами коррозии являются ZnO, Zn(OH)₂, симонколлеит и гидроцинкит в разных сочетаниях и соотношениях [77, 129 – 131]. Эти продукты коррозии могут защищать сталь подложки даже после полного вымывания цинка (рис. 1.9) [131]. Отмечается, что при длительной выдержке среди продуктов коррозии наблюдается появление красной ржавчины – продуктов коррозии железа, состоящих из FeOОН разных модификаций [131, 132 – 135] или Fe₂O₃ [73, 135] или Fe₃O₄ [136] в зависимости от условий растворения. Появление красной ржавчины не обязательно связано с коррозией стальной основы [135]. Появление красной ржавчины также связывают с усилением коррозии – разрушением симонколлеита и гидроцинкита до ZnO [130 – 131].

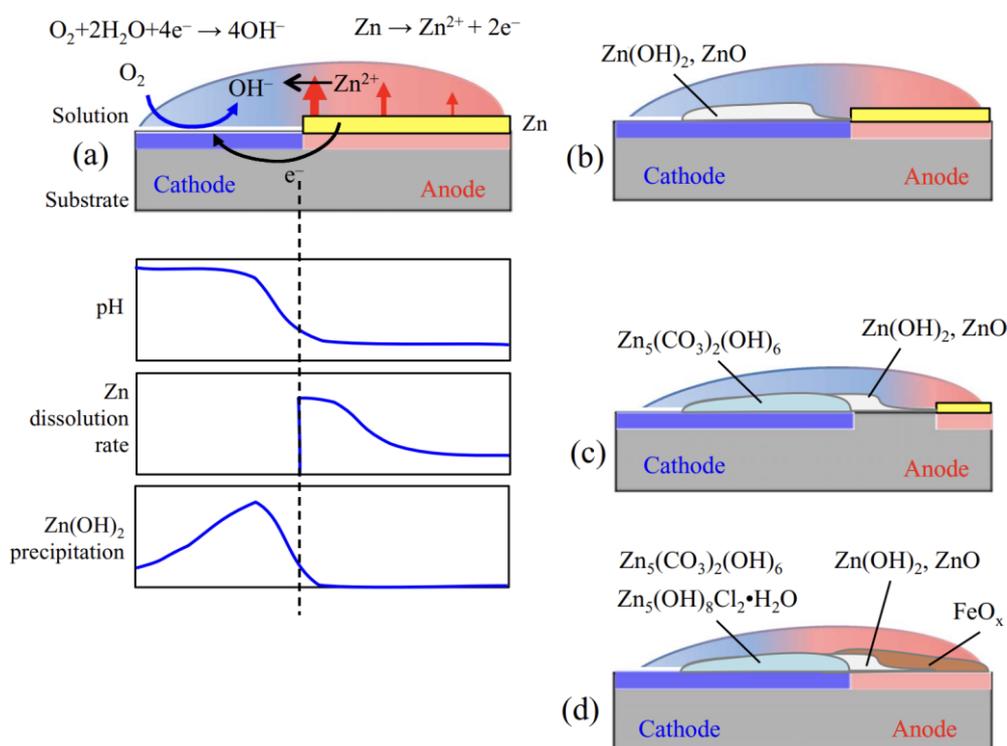


Рис. 1.9 – Схема коррозии, протекающей на частично покрытой цинком поверхности; слева: инициирующий жертвенный эффект, справа: протекающая коррозия и ингибирующий коррозию эффект [131]

Появляющееся в продуктах коррозии железо (ионы Fe³⁺) гидролизует, что приводит к подкислению электролита и препятствует образованию симонколлеита

и гидроцинкита – на аноде осаждается ZnO , а основные соли могут полностью раствориться [136].

Однако, железо может оказывать и положительный эффект на защитную способность продуктов коррозии [77, 121]. При коррозии покрытий FeZn образуется поверхность, богатая железом и обладающая шероховатостью (неоднородностью), что положительно сказывается на росте точек зародышеобразования продуктов коррозии [77]. Плотный осадок продуктов коррозии замедляет ионную проводимость, а, следовательно, и скорость коррозии. Меньшая пористость продуктов коррозии с участием железа отмечается и авторами [128].

Sagiya et al. [121] показали, что при коррозии FeZn сплавов с содержанием железа 7 масс. % образуются продукты коррозии, состоящие из аморфного $Zn(OH)_2$ с небольшим содержанием Fe, в неясном химическом состоянии. Пленка обладает барьерными свойствами для переноса электрона и поэтому подавляет реакцию восстановления O_2 .

Влияние железа на продукты коррозии покрытий и их коррозионную стойкость изучалось Ishikawa и Tanaka [137 – 139] при помощи химического соосаждения симонколлеита и $FeOOH$. Добавление катионов разных металлов в раствор $ZnCl_2$ существенно изменяет и морфологию, и состав осадка. С ростом добавки происходит осаждение не только ZnO , но и симонколлеита. Морфология осадка меняется от нерегулярных агломератов и стержней (ZnO) до гексагональных листов (СК). Добавка Fe^{3+} препятствуют осаждению симонколлеита, в отличие от Fe^{2+} . Предполагается, что листовые частицы основного хлорида цинка будут образовывать более компактные слои продуктов коррозии при предпочтительной ориентации по сравнению с частицами и стержнями ZnO [137]. Показано, что частицы ZnO в присутствии Fe^{3+} уменьшились в размерах и образовался более компактный осадок.

В работе [138] исследовали осаждение продуктов коррозии цинка из двух систем: $ZnCl_2-FeCl_2$ и $ZnCl_2-FeCl_3$.

В растворе с Fe^{2+} по мере увеличения концентрации железа происходит изменение морфологии осадка: вначале образуются мелкие разрозненные агломераты, затем листы, которые истончаются и вновь преобразуются в мелкие агрегаты. По данным XRD листы представляют собой симонколлеит, а тонкие листы $[\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe(III)}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{Cl}^-]_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (железный симонколлеит). При мольном соотношении $\text{Fe}/(\text{Zn}+\text{Fe})$ 0,6 – 0,8 осадок плохо закристаллизован и рентгеноаморфен. В осадке появляется феррит ZnFe_2O_4 . При наибольшем содержании Fe^{2+} осадок представляет собой магнетит Fe_3O_4 [138].

В присутствии Fe^{3+} образуются лишь мелкие агломераты частиц, представляющие собой ZnO при малых концентрациях Fe^{3+} . Образование симонколлеита не происходит. Частицы продуктов коррозии в случае Fe(III) мелкие, плохо закристаллизованные, формирующие компактный слой. Авторы [140] также обнаружили осадок двойного слоистого гидроксида ZnFe при осаждении с участием Fe^{2+} . При введении Fe^{3+} – осаждаются симонколлеит и гидратированные оксиды железа. Ионы Fe(II) по своим ионным радиусам и электроотрицательности схожи с ионами Zn , поэтому с большой вероятностью могут образовывать стабильные триоктаэдрические гидроксидные слои с частицами Zn , которые стабильны даже после окисления Fe(II) до Fe(III) [140].

В некоторых работах продукты коррозии цинка добавляли к растворам, из которых осаждали $\beta\text{-FeOOH}$ [141]. Замечено, что основной хлорид цинка ингибирует кристаллизацию и рост частиц $\beta\text{-FeOOH}$. Встраивания Zn в структуру $\beta\text{-FeOOH}$ или адсорбции Zn^{2+} на поверхности осадка не происходит. В результате осаждался компактный аморфный осадок частиц $\beta\text{-FeOOH}$ с низкой адсорбционной способностью по отношению к H_2O и CO_2 . Размер частиц $\beta\text{-FeOOH}$ уменьшается с ростом содержания Zn , при этом изменений формы не происходит.

Растворение продуктов коррозии цинка повышает pH растворов, за счет чего усиливается гидролиз Fe^{3+} с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_x^{(3-x)+}$. Эти гидроксокомплексы конденсируются в аморфные оксиды/гидроксиды железа – прекурсоры дальнейшего образования $\beta\text{-FeOOH}$. Ионы Zn^{2+} адсорбируются аморфными прекурсорами (не $\beta\text{-FeOOH}$) и ингибируют кристаллизацию и рост частиц $\beta\text{-}$

FeOОН. Все это приводит к аморфизации осадка и повышению его компактности [141].

Покрyтия NiZn обладают более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с чистым цинком, а также рядом других характеристик, что позволяет использовать данный тип покрyтий в автомобильной, космической и авиационной отраслях. Данный тип покрyтий чаще используются для повышения декоративных свойств и защиты от коррозии в нейтральных слабoминерализованных средах.

Коррозионные и механические свойства покрyтий NiZn зависят от фазового состава, при этом наиболее стойкой в коррозионном отношении является γ -фаза покрyтий (74-85% ат. % Zn) [142 – 144].

Коррозия покрyтий NiZn, как и FeZn, носит селективный характер. Факторами, оказывающими влияние на селективное растворение, также являются морфология поверхности покрyтий, химический и фазовый состав поверхностного слоя, образующегося во процессе выдержки в коррозионной среде.

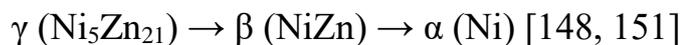
Показано, что наибольшая коррозионная стойкость NiZn покрyтий достигается при содержании никеля 10 – 15 масс. % [144 – 150], аналогично покрyтиям FeZn. В работах чаще всего проводятся испытания покрyтий с помощью солевого тумана – коррозионную стойкость оценивают по появлению ржавчины, то есть продукта коррозии стальной подложки. В тоже время скорость коррозии собственно покрyтия или индивидуальной фазы NiZn, может отличаться. Так, в работе [146], показано, что скорость коррозии NiZn равномерно убывает с ростом содержания никеля в покрyтии от 0 и до 30 масс. %.

Повышенная коррозионная стойкость покрyтий с концентрацией никеля 10 – 15 масс. % может быть связана с морфологией покрyтия. Авторы [150] предполагают, что на эффективность в испытании солевым туманом существенное влияние оказывает размер и расстояние между трещинами, и максимум сопротивления красной ржавчине около 13 масс. % Ni, по-видимому, связан с рисунком тонких, близко расположенных трещин, наблюдаемых в этом диапазоне составов. До коррозии трещины в покрyтии не наблюдаются – они появляются именно во время процесса растворения.

По мере протекания коррозии содержание Ni в слое покрытия увеличивается по сравнению с содержанием Zn. По мере увеличения концентрации Ni облагораживается и потенциал покрытия, следовательно, снижается эффективность протекторной защиты.

Некоторые авторы приписывают повышенную коррозионную стойкость покрытий NiZn с 10 – 15 масс. % Ni наличию кубической γ -фазы ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) [143 – 144, 149]. Ток коррозии сплава $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ в два раза меньше по сравнению со сплавом 22 масс. % Ni (α -фаза) [144].

Авторы [142] показали, что ток коррозии уменьшается быстрее с увеличением содержания Ni. Они связывают тот эффект с фазовым составом. Однофазные покрытия (гексагональная η -фаза), обеспечивают лучшую защиту с более низкой скоростью коррозии по сравнению со сплавами, состоящими из трех фаз (гексагональная η -, моноклинная δ -, обычная γ -фазы). В области 10 – 15 масс. % Ni покрытия монофазны и состоят только из γ -фазы [148]. До 13 масс. % Ni сплав NiZn сохраняет протекторные свойства во время испытаний погружением в среде NaCl при 3%, но после 15% отложения довольно быстро становятся более благородными, чем стальная подложка. Это является результатом поверхностного обогащения никелем в результате селективного растворения цинка. Этот процесс сопровождается прогрессирующими структурными изменениями, в результате чего фазы β и α появляются последовательно после начальной γ -фазы:



По данным [60, 152], изучавшим коррозию NiZn покрытий в растворах с pH 6, в начале погружения скорость коррозии покрытий из сплава выше, чем у покрытий из чистого Zn, поскольку легирующие элементы (Ni) стимулировали катодную реакцию. По мере протекания процесса потенциал коррозии покрытий из сплава NiZn облагораживается [146]. Авторы предполагают, что на ранней стадии коррозии на поверхности сплавов сплава образуется продукт коррозии с низкой электропроводностью ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) в результате растворения цинка. Помимо образования толстых слоев продуктов коррозии происходит формирование обогащенного никелем поверхностного слоя [153]. Это было подтверждено

микроанализом сплавов Zn-14Ni, который показал, что концентрация никеля в таких сплавах на поверхности значительно увеличивается при погружении в растворы хлоридов [154]. Авторы [155] отмечают, что компактная морфология покрытия в меньшей степени подвержена селективному растворению цинка.

Дальнейшее развитие коррозии вызывает образование коррозионных трещин, достигающих подложки [60, 151 – 152], и увеличение относительного содержания никеля в продуктах коррозии и/или в слоях легирующего покрытия. По мере того, как увеличивается площадь открытой подложки и относительное содержание легирующих элементов, мощность гальванической защиты NiZn покрытия уменьшается, что приводит к интенсивной коррозии стальной подложки. Сплавы NiZn, содержащие до 14 масс. % никеля, показывают более длительную гальваническую защиту стальной подложки, по сравнению с покрытиями, где содержание никеля выше 18 масс. % [154].

Среди продуктов коррозии сплавов NiZn также, как у сплавов FeZn, преобладают соединения цинка. Однако легирующие элементы оказывают влияние на свойства этих соединений. На образование защитного слоя может положительно влиять селективное растворение цинка. Во время растворения цинка поверхность становится композитом, состоящим из продуктов коррозии и металлической фазы, обогащенной никелем. Такой слой может выступать эффективным барьером против коррозии [156 – 157].

В [147, 158] показано, что поверхность NiZn благоприятна для образования пленок аморфного ZnO, кроме того, на этих сплавах ZnO оказался более гидратированным. Однако повышенная коррозионная стойкость сплавов NiZn традиционно связывается с образованием плотной нерастворимой пленки симонколлелита и Zn(OH)₂ и высоким поляризационным сопротивлением [159]. Особенностью пленок продуктов коррозии на NiZn покрытиях является их высокая компактность и низкая пористость [156 – 157].

Никелевая компонента, по данным [160], замедляет кристаллизацию слоистой структуры симонколлелита при коррозии NiZn сплавов (рис. 1.10).

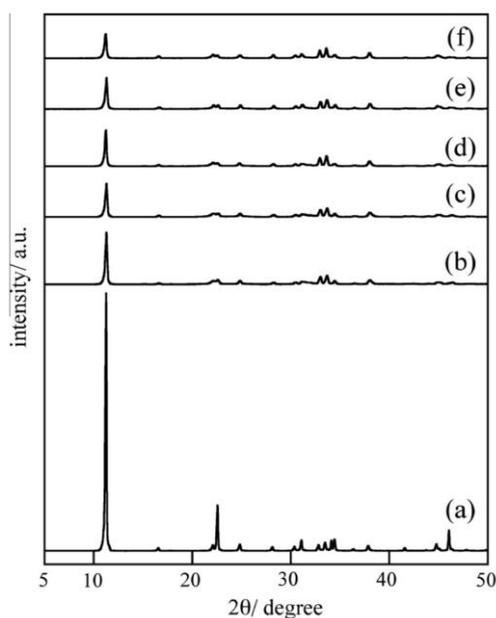


Рис. 1.10 – Рентгеновские дифрактограммы продуктов, образованных при различных атомных соотношениях x_{Ni} . Атомное соотношение x_{Ni} : (a) 0, (b) 0,01, (c) 0,025, (d) 0,05, (e) 0,075 и (f) 0,10

Происходит замещение цинка на никель в структуре симонколлеита, уменьшается размер и толщина кристаллитов, нарушается слоистая структура. В результате образуются комплексные осадки, имеющие низкую адсорбционную способность по отношению к коррозионно-активным газам [160]. Образование сложных соединений с замещенными на Ni атомами цинка, по данным авторов, приводит к повышению компактности и улучшению барьерных свойств продуктов коррозии. При этом авторы [153] отмечают, что даже при концентрации Ni в покрытии менее 1 масс. % он препятствует превращению $Zn(OH)_2$ в ZnO. По этой причине продукты коррозии сплава системы Ni-Zn включает очень небольшое количество ZnO по сравнению с продуктами коррозии чистого Zn. Учитывая, что в отличие от рыхлого полупроводникового ZnO, гидроксид цинка компактен и обладает низкой электропроводностью, такой состав продуктов коррозии покрытий способствует эффективному ингибированию коррозии [153].

Выводы по литературному обзору

Большая часть исследований коррозионного поведения цинковых покрытий интерпретируется на основе представлений о коррозии чистого цинка, поскольку с помощью традиционных методов получают цинковые покрытия, на поверхности которых находятся насыщенные цинком фазы. Вместе с тем, зачастую лучшими свойствами обладают покрытия на основе сплавов с относительно высоким содержанием легирующего металла. Для описания поведения данных покрытий такой подход не применим. Анализ литературных данных показал, что коррозионное поведение цинковых покрытий на основе сплавов FeZn и NiZn зависит от химического и фазового состава покрытий, что обусловлено различиями в коррозионном поведении фаз, составляющих сплавы. В современных исследованиях отсутствует модель коррозионного процесса, которая учитывает селективное растворение компонентов фаз, составляющих покрытие, образование пленок продуктов коррозии и влияние дефектов, образующихся при разрушении покрытия.

Большое количество работ по коррозии цинковых покрытий посвящено атмосферной коррозии; поведение покрытий при полном погружении исследовано в меньшей степени. При этом многие исследования сосредоточены на проведении ускоренных коррозионных испытаний, позволяющих в короткие сроки произвести аттестацию покрытий. Однако для оценки надежности покрытий при длительной эксплуатации, оптимизации их состава, требуется понимание механизма коррозионного разрушения покрытий в течение длительного времени. Необходимы представления о физико-химических процессах при длительной коррозии покрытий, а также о способности покрытия к защите. Ускоренные испытания, которые применяются в коррозионных исследованиях, часто не отражают ход коррозионного процесса в естественных условиях.

Состав продуктов коррозии, образующихся на покрытиях с высокими концентрациями цинка подробно изучен. Несмотря на это, влияние продуктов коррозии на коррозионное поведение покрытий отражено недостаточно. В

научной литературе предложено несколько моделей влияния легирующих элементов, однако ни одна из этих моделей не отражает полной картины влияния легирующего элемента на физико-химические свойства слоя продуктов коррозии.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методика получения диффузионных цинковых покрытий

Цинкование образцов проводили диффузионным методом с помощью порошков цинка с модифицированной поверхностью частиц [83]. Покрытия наносили на подложки из стали 20Х и никеля НП2, получая покрытия различной толщины на основе интерметаллических фаз цинка и железа/никеля.

Химический состав подложек из стали 20Х и никеля НП2 представлен в таблице 2.1 [161 – 162].

Таблица 2.1 – Химический состав стали 20Х (ГОСТ 4543-2016) и никеля НП2 (ГОСТ 492-2006)

Сталь 20Х		Никель НП2	
Элемент	Концентрация, масс. %	Элемент	Концентрация, масс. %
Fe	от 97,10	Ni	от 99,50
Cr	0,70 – 1,00	Co	до 0,20
Mn	0,50 – 0,80	Si	до 0,15
Si	0,17 – 0,37	C	до 0,10
C	0,17 – 0,23	Cu	до 0,10
Ni	до 0,30	Fe	до 0,10
Cu	до 0,30	Mg	до 0,10
Mo	до 0,11	Mn	до 0,05
W	до 0,20	Zn	до 0,007
V	до 0,05	S	до 0,005
P	до 0,04	As	до 0,002
S	до 0,04	Bi	до 0,002
Ti	до 0,03	Cd	до 0,002
N	до 0,012	P	до 0,002
		Pb	до 0,002
		Sb	до 0,002
		Sn	до 0,002

В качестве образцов стали 20Х использовали диски диаметром $2,20 \pm 0,10$ см и толщиной $0,39 \pm 0,10$ см с отверстием диаметром $0,30 \pm 0,05$ см. Образцы изготавливали из горячекатаного стального круга с предварительно удаленной окалиной. В качестве образцов никеля НП2 использовали прямоугольные образцы шириной $1,90 \pm 0,10$ см, длиной $2,00 \pm 0,10$ см и толщиной $0,20 \pm 0,01$ см с отверстием диаметром $0,30 \pm 0,05$ см. Образцы изготавливали из горячекатаного листа. Поверхность образцов как стали, так и никеля обрабатывали на плоско-

шлифовальном станке. Перед нанесением покрытий подложки шлифовали на наждачной бумаге (зернистость последовательно уменьшали от P1000 до P2500), плотной бумаге без абразива и войлоке. После обработки образцы обезжиривали изопропиловым спиртом и промывали дистиллированной водой.

Подготовленные образцы помещали в герметичный контейнер, который заполняли цинковым порошком с модифицированной поверхностью частиц [33], и помещали в цилиндрическую муфельную печь. Температура цинкования составляла $420 \pm 5^\circ\text{C}$. Время нанесения покрытий варьировалось от 1 до 4 часов. Толщину покрытий определяли с помощью измерения массы образцов до и после цинкования с точностью до 0,0001 г. В результате получали диффузионные цинковые (ДЦ) покрытия различной толщины.

2.2. Физико-химические методы исследования

2.2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ ДЦ покрытий проводили на рентгеновских дифрактометрах Bruker D8 Advance и Rigaku Ultima IV с $\text{Cu-K}\alpha$ -излучением. Образец горизонтально фиксировали в гониометре, съемку проводили в интервале Брэгговских углов от 10 до 80° со скоростью съемки в $2^\circ/\text{мин}$ в режиме набора интенсивности сигнала при комнатной температуре. В качестве калибровочного стандарта применяли пластину поликристаллического α -кварца.

Для получения дифрактограмм продуктов коррозии, счищенные пластиковым скальпелем после испытаний порошки тщательно перетирали в агатовой ступке с последующей затиркой в кювету. Съемку проводили в интервале углов от 10 до 80° со скоростью съемки в $2^\circ/\text{мин}$.

Для идентификации фазового состава рентгенограммы сопоставляли с имеющимися в базе дифракционных стандартов COD (Crystallography Open Database) при помощи программного обеспечения GSAS-II.

2.2.2. Рентгеновская флуоресцентная спектроскопия

Химический состав покрытий определяли при помощи энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL QUANT'X

(ускоряющее напряжение 20 кВ). Локальный энергодисперсионный микроанализ проводили несколько раз в разных частях образцов. Стандартное отклонение не превышало 1 ат. %.

2.2.3. Растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным микроанализом

Морфологию поверхности покрытий до и после коррозионных испытаний изучали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-7001F. Элементный анализ проводили при помощи энергодисперсионного элементного анализатора частиц EDS Oxford Instruments. Для определения элементного состава образцов методом рентгеноспектрального микроанализа использовались внутренние стандарты (систематическая погрешность не превышала 5 % от определяемой величины). Данные количественного химического анализа получали усреднением результатов с нескольких различных участков образца.

Поперечное сечение покрытий исследовали на шлифах, изготовленных путем заливки образцов в эпоксидную смолу с последующей шлифовкой и полировкой с использованием алмазных суспензий.

2.2.4. Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье

Продукты коррозии покрытий изучали при помощи спектрофотометра инфракрасного диапазона спектра Shimadzu IRAffinity-1S.

Продукты коррозии предварительно счищали пластиковым шпателем с поверхности образца, перетирали в агатовой ступке с навеской бромида калия KBr (квалификации ОСЧ), предварительно просушенного при температуре 200°C в течение 5 часов. Полученную смесь прессовали в таблетку диаметром 13 мм с помощью гидравлического пресса Spescas с давлением 10 тонн. Регистрации спектра предшествовала регистрация базовой линии, проводившаяся для чистого бромида калия без изучаемого материала. Спектр регистрировали в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Полученный спектр идентифицировался по значениям частот максимумов.

2.2.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновские фотоэлектронные спектры продуктов коррозии, получали на комплексном фотоэлектронном и растровом оже-электронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific) с полусферическим электронным анализатором PHOIBOS 150 (Specs GmbH) (Научный парк ФГАОУ ВО «СПбГУ»). Для возбуждения спектральных линий использовалось излучение Al-K α (1486,6 эВ, сверхвысокий вакуум с базовым давлением в камере $2 \cdot 10^{-9}$ Торр). Спектрометр калибровали по стандартным линиям Au 4f $_{7/2}$ (84,0 эВ), Ag 3d $_{5/2}$ (368,2 эВ) и Cu 2p $_{3/2}$ (932,6 эВ), а систему компенсации заряда – по линии углерода C1s (284,8 эВ). Полученные спектры анализировались с помощью встроенных в спектрометр стандартных программ разложения на компоненты.

2.2.6. Атомно-абсорбционная спектрометрия

Анализ растворов (коррозионной среды) до и после выдержки в них диффузионных цинковых покрытий проводили атомно-абсорбционным методом на спектрометре КВАНТ-2А с пламенным атомизатором. Измерения проводили на резонансных линиях Fe, Ni и Zn, которые составляют 248,3, 232,0 и 213,8 нм соответственно.

2.3. Электрохимические методы исследования коррозионного поведения

2.3.1. Измерение гравиметрической скорости коррозии

Определение скорости коррозии проводили в водных растворах NaCl с концентрацией 3 масс. %, и в растворах NaOH с концентрацией 2 моль/л и 5 моль/л. При исследовании коррозии покрытий в щелочной среде выдержка составляла от 1 мин до 18 ч. В нейтральной среде (раствор 3 масс. % NaCl) испытания проводились при времени выдержки от 1 до 6 месяцев. Все исследования коррозионно-электрохимического поведения проводили при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в условиях естественной аэрации.

Перед испытаниями поверхность покрытий шлифовали наждачной бумагой (P2500), очищали от загрязнений, обезжиривали изопропиловым спиртом и взвешивали с точностью до 0,0001 г. Измеряли геометрические параметры

образцов с точностью до 0,01 см. По истечении времени выдержки образцы извлекали из коррозионной среды, промывали дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой и взвешивали с той же точностью.

По результатам определения потери массы рассчитывали скорость коррозии в $\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$ (уравнение 2.1), а также оценивали долю травления в % потери массы (уравнение 2.2).

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (2.1)$$

$$w = \frac{\Delta m}{m_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

v_{corr} – скорость коррозии [$\text{г/м}^2 \cdot \text{час}$]

Δm – изменение массы образца [г]

S – геометрическая площадь поверхности образца [м^2]

t – время экспозиции [ч]

w – доля травления [%]

m_0 – начальная масса цинкового покрытия [г]

2.3.2. Измерение электродных потенциалов

Электродные потенциалы покрытий измеряли при помощи потенциостата-гальваностата Р-30J, используя прижимные ячейки для плоских образцов из полипропилена. Потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (ЭСр 1010, + 0,202 В относительно стандартного водородного электрода), а после измерений пересчитывали на стандартную водородную шкалу. Подготовка поверхности покрытий перед измерениями проводилась аналогично гравиметрическим экспериментам (механическое шлифование, полирование и обезжиривание).

Измерение электродных потенциалов в щелочной среде проводили непрерывно при травлении образца покрытия. В нейтральной среде измерения электродного потенциала осуществляли периодически через 1, 3, 7, 14, 28, 60, 90 и 180 суток выдержки. Используемая методика позволяла оценить эволюцию электрохимических параметров покрытий при долговременной коррозии.

2.3.3. Измерение поляризационных кривых

Потенциодинамические поляризационные кривые покрытий получали в ячейке прижимного типа для плоских электродов на потенциостате-гальваностате Р-30J по трехэлектродной схеме с хлоридсеребряным электродом сравнения и графитовым вспомогательным электродом.

Поляризационные кривые диффузионных цинковых покрытий регистрировали в диапазоне потенциалов от -1500 мВ до -300 мВ со скоростью развертки 5 мВ/с. Плотность тока коррозии определяли путем экстраполяции Тафелевских участков поляризационных кривых [163].

2.4. Характеристика диффузионных цинковых покрытий

Методом диффузионного цинкования был получен ряд покрытий светло-серого цвета с внешне однородной поверхностью.

Толщина покрытий возрастает с увеличением времени цинкования (рис. 2.1). При времени цинкования от 1 до 2 часов толщина цинкового покрытия на стали 20Х составляет от 13 ± 4 до 20 ± 0 мкм; на никеле толщина изменяется от 12 ± 4 до 27 ± 6 мкм. При увеличении времени обработки в цинковом порошке до 2,5 часов толщина покрытий возрастает до 40 ± 5 мкм для покрытий FeZn, и 45 ± 7 мкм для NiZn. После 4 часов цинкования толщина покрытий FeZn составляет 88 ± 9 мкм, а NiZn – 72 ± 4 мкм.

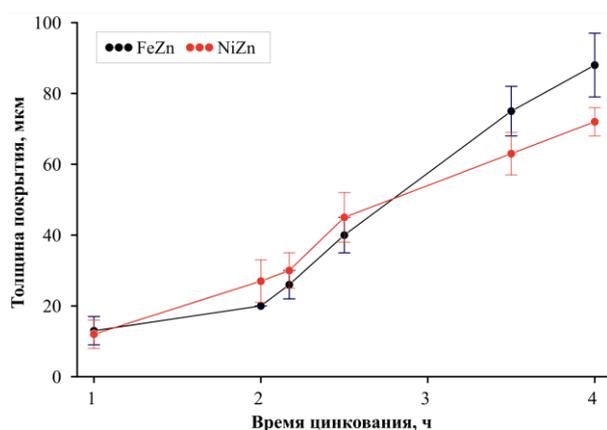


Рис. 2.1 – Зависимость толщины покрытия от времени цинкования

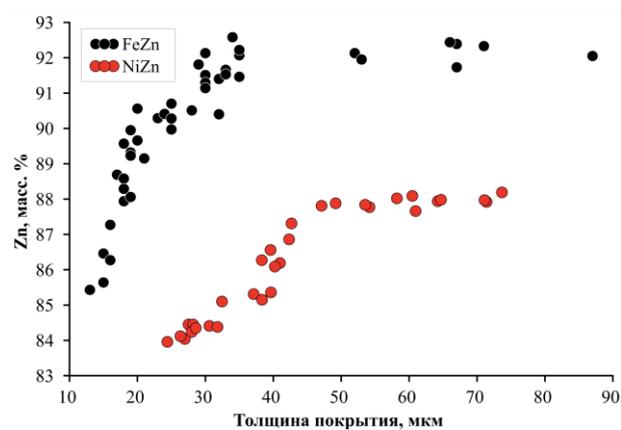


Рис. 2.2 – Зависимость содержания цинка в поверхностном слое от толщины диффузионного цинкового покрытия

Зависимость концентрации цинка в поверхностных слоях покрытий от толщины, полученная при помощи рентгенофлуоресцентной спектроскопии, представлена на рис. 2.2. С увеличением времени цинкования, концентрация цинка в поверхностных слоях покрытий также увеличивается. Покрытия FeZn с толщиной от 20 до 90 мкм имеют концентрацию цинка в поверхностных слоях от 89,0 до 92,5 масс. %, что совпадает с концентрационным диапазоном δ -фазы FeZn₇₋₁₀ (88,5 – 93,0 масс. %) [53]. При толщине покрытий менее 20 мкм концентрация цинка убывает, но даже при толщине 10 мкм остается близка к указанному концентрационному диапазону (85,5 масс. %). Концентрация цинка в исследуемых NiZn покрытиях находится в интервале от 84,0 до 88,2 масс. %, что соответствует концентрационному диапазону γ -фазы Ni₂Zn₁₁, согласно фазовой диаграмме Ni-Zn (82,0 – 90,0 масс. %) [55]. Концентрация цинка возрастает с увеличением толщины покрытия до 30-35 мкм в случае FeZn покрытий, и до 40-45 мкм в случае NiZn покрытий. При дальнейшем увеличении толщины покрытий рост концентрации цинка не наблюдается и зависимость выходит на плато.

На рис. 2.3 представлены электронно-микроскопические изображения металлографических шлифов покрытия FeZn толщиной 25 мкм (а) и NiZn, толщиной 17 мкм (б).

На изображении шлифа покрытия FeZn (рис. 2.3, а) наблюдается четкая граница раздела, отслоения, дефекты и трещины отсутствуют. Поверхностный слой представлен неоднородностями и дефектами, что может быть связано с растрескиванием при подготовке шлифа, воздействием абразива. Электронно-микроскопическое изображение металлографического шлифа покрытия NiZn представлено на рис. 2.3, б. Граница раздела между покрытием и подложкой трудноразличима, отсутствуют трещины и дефекты. Поверхностный слой однороден, однако имеется небольшое количество дефектов, что может быть также связано с подготовкой шлифа.

На изображения шлифов наложили профили распределения химических элементов (по данным микрорентгеноспектрального анализа). Для покрытия FeZn (рис. 2.3, а) концентрация цинка в стальной подложке составляет менее 1,0 ат. %,

что может быть связано с появлением области твердого раствора цинка в железе. Непосредственно на границе раздела, концентрация цинка близка к 15,0 ат. %. При увеличении толщины до 2,5 мкм концентрация цинка резко возрастает до 82,0 ат. % и при толщине покрытия около 10 мкм стабилизируется на уровне 88,0 – 89,0 ат. %. Таким образом, поверхностные слои покрытия при толщине 20-30 мкм имеют концентрацию цинка 87,9 – 89,1 ат. %.

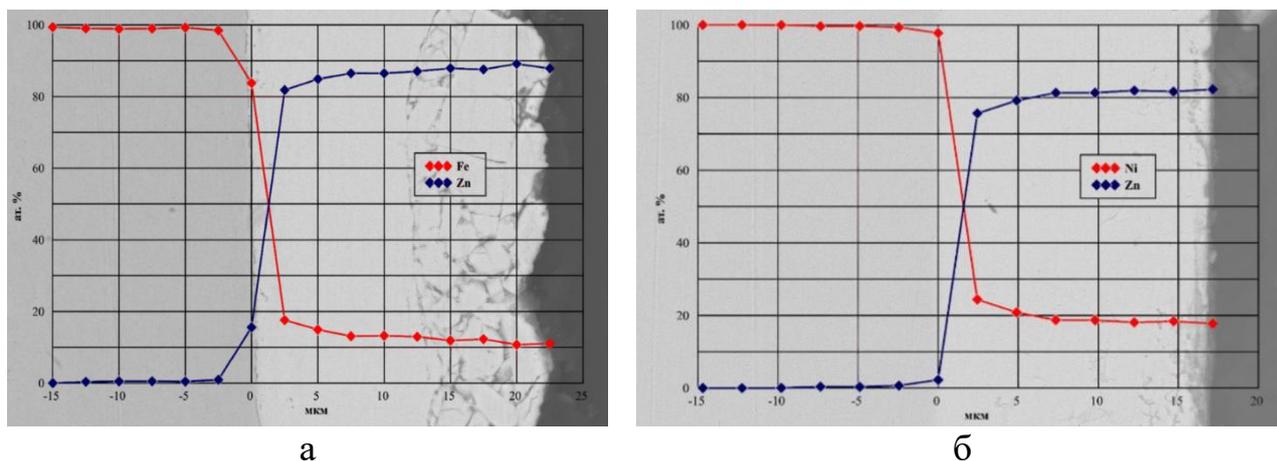


Рис. 2.3 – РЭМ изображение поперечного сечения шлифа и профиль химического состава покрытия
а) FeZn; б) NiZn

Для покрытия NiZn (рис. 2.3, б) концентрация цинка в подложке составляет менее 1,0 ат. %. На границе раздела концентрация цинка близка к 2,5 ат. %. При увеличении толщины на 2,5 мкм концентрация цинка резко возрастает до 75,6 ат. % и при толщине покрытия около 5 мкм стабилизируется на уровне 80,0 – 81,0 ат. %. Таким образом, поверхностные слои покрытия имеют концентрацию цинка 79,2 – 82,3 ат. %.

На рис. 2.4 представлены дифрактограммы покрытий FeZn и NiZn, имеющих различную толщину и концентрацию цинка в поверхностном слое.

На дифрактограммах покрытий FeZn (рис. 2.4, а) с толщиной от 10 до 80 мкм в области углов 41 – 45° наблюдаются уширенные симметричные максимумы, соответствующие δ-фазе состава FeZn₇₋₁₀. Отражений чистого цинка или оксида цинка на поверхности покрытий не наблюдается.

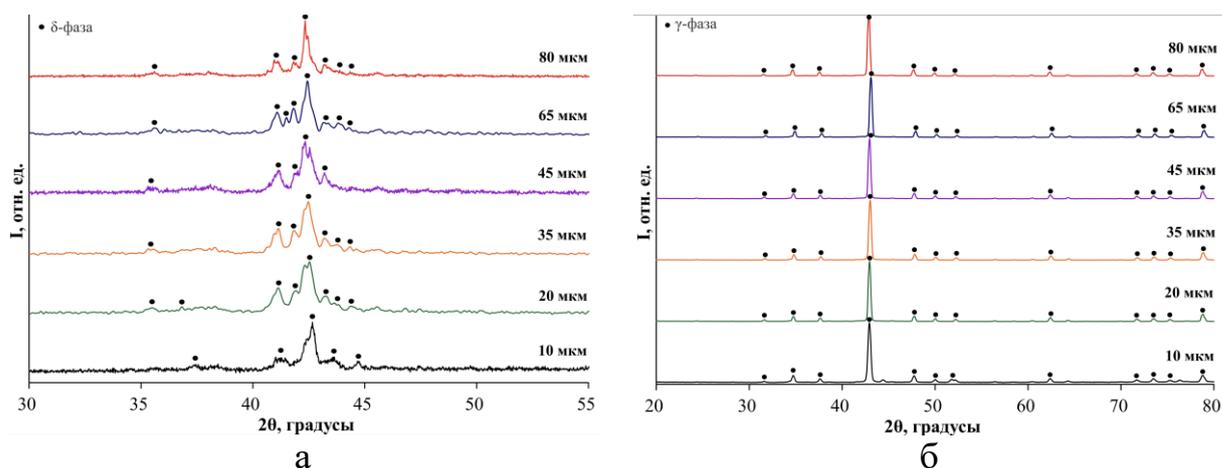


Рис. 2.4 – Дифрактограммы диффузионных покрытий различной толщины
а) FeZn; б) NiZn

На рис. 2.4, б представлены дифрактограммы NiZn покрытий, имеющих различную толщину. В широком диапазоне углов наблюдаются узкие симметричные максимумы, соответствующие γ -фазе состава Ni_2Zn_{11} .

2.5. Выводы по главе

Методом диффузионного цинкования получены покрытия FeZn и NiZn. Толщина покрытий возрастает при увеличении времени цинкования, как и концентрация цинка в поверхностных слоях покрытий. На изображениях шлифов видно, что полученные покрытия однородны, дефекты и трещины в небольшом количестве присутствуют только в поверхностном слое, что может быть связано с механическим воздействием при подготовке шлифов. Покрытия состоят из (Fe/Ni)-Zn интерметаллических фаз, атомная доля цинка в которых увеличивается в соответствии с диаграммой состояния системы по мере удаления от подложки. Так, фазовый состав покрытий FeZn представлен δ -фазой состава $FeZn_{7-10}$, а NiZn – γ -фазой с формулой Ni_2Zn_{11} .

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование коррозионно-электрохимического поведения

диффузионных цинковых покрытий в щелочных растворах

3.1.1. Определение скорости коррозии методом гравиметрии в щелочных растворах

Коррозионное поведение ДЦ покрытий в щелочной среде исследовали в водных растворах гидроксида натрия с концентрациями 2 М и 5 М. На рис. 3.1 представлены кинетические кривые растворения покрытий разной толщины в 5 М NaOH.

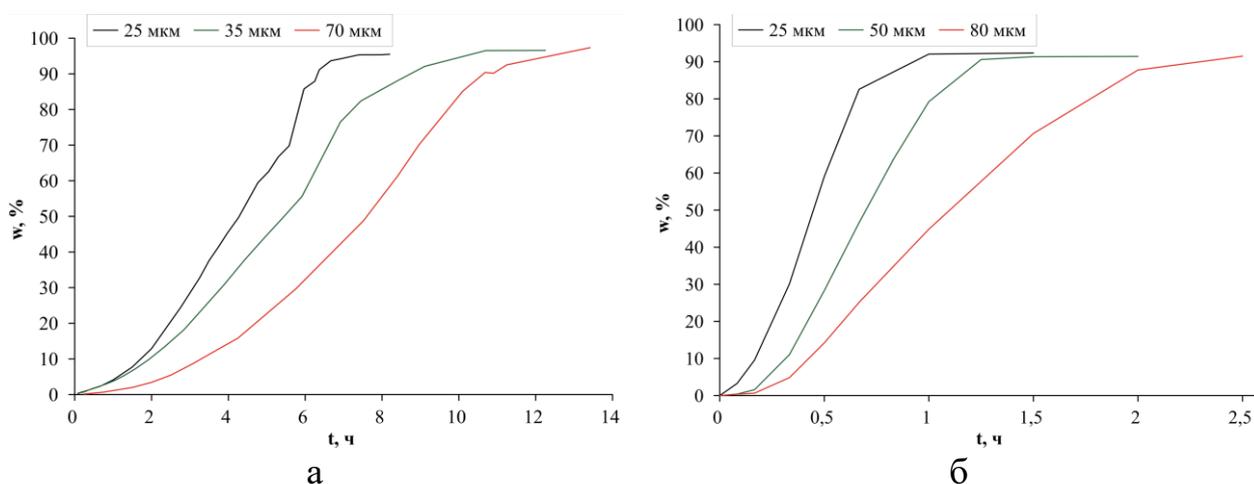


Рис. 3.1 – Кинетические кривые растворения покрытий различной толщины в 5 М NaOH
а) FeZn; б) NiZn

На всех кривых, вне зависимости от химической природы покрытия и его толщины, можно выделить три участка, которые характеризуют особенности и стадии коррозии покрытия.

На первом этапе наблюдаются относительно низкие скорости коррозии покрытий: в течение первых 10 минут убыль массы составляет менее 1 – 1,5 %. Затем наблюдается резкий рост доли травления, и, соответственно, скорости коррозии. Длительность первого этапа у покрытий FeZn составляет 1 – 2 часа, в зависимости от толщины, а у покрытий NiZn 5 – 15 мин.

Второй этап характеризуется быстрым увеличением скорости коррозии покрытий. Половина покрытия FeZn стравливается через 4 – 7,5 часов. В то же

время половина покрытия NiZn стравливается через гораздо меньшее время: 0,5 – 1 час. Длительность второго этапа увеличивается с ростом толщины покрытия. Покрытия FeZn толщиной 25 – 70 мкм растворяются от 3 до 8 часов. У покрытий NiZn продолжительность второго этапа составляет от 50 до 130 минут.

На третьем этапе доля растворенного покрытия принимает постоянное значение, которое не зависит от толщины покрытий. Так, у покрытий FeZn максимальная доля растворенного покрытия составляет 96 – 97 %, а у покрытий NiZn – 90 – 91 %.

На рис. 3.2 представлены зависимости доли растворенных покрытий толщиной 25 мкм от времени выдержки в растворе NaOH с концентрациями 2 М и 5 М.

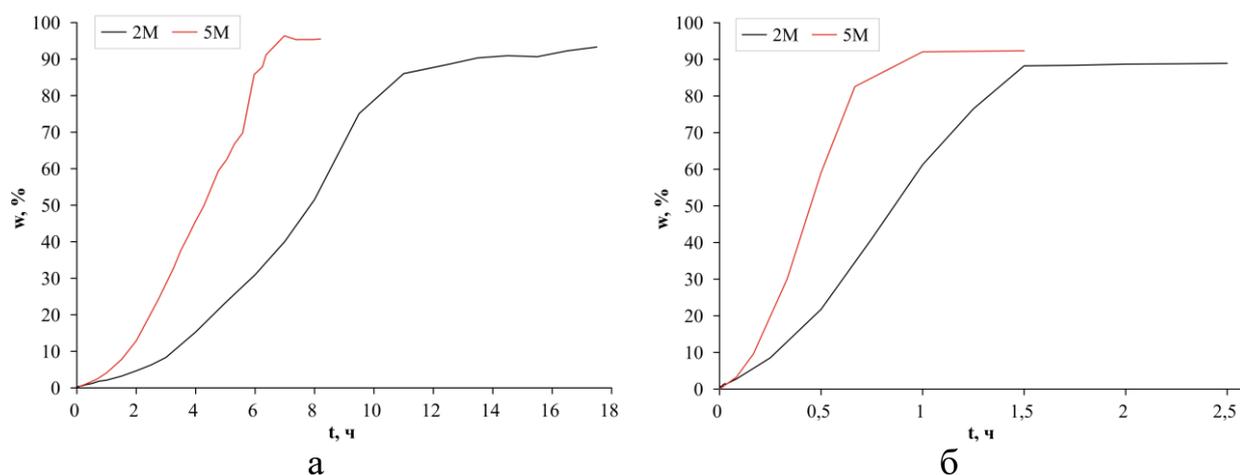


Рис. 3.2 – Кинетические кривые растворения покрытий толщиной 25 мкм в 2 М и 5 М NaOH
а) FeZn; б) NiZn

На кривых, аналогично рис. 3.1, можно выделить три характерных участка. Увеличение концентрации NaOH приводит к росту скорости коррозии как покрытий FeZn, так и покрытий NiZn. Кроме скорости коррозии, концентрация щелочи влияет на длительность всех характерных участков кривых. Так, продолжительность первого участка изменяется с 2 до 1 часа у покрытий FeZn, а у покрытий NiZn с 15 до 8 минут. Длительность 2 этапа у покрытий FeZn уменьшается с 8 до 4 часов, NiZn – с 1,0 до 0,5 часов.

Стоит отметить, что в первые 10 минут растворения, скорость коррозии покрытий не зависит от химического состава или толщины, при этом доля стравленного покрытия составляет менее 1 – 2%.

На рис. 3.3 представлены скорости коррозии покрытий при разном времени выдержки в 5 М NaOH.

Скорость коррозии покрытий FeZn растет при увеличении времени выдержки в щелочном растворе. При длительной выдержке скорость коррозии покрытий с толщиной 10 и 20 мкм не изменяется, что связано, по-видимому, с практически полным растворением покрытия. Независимо от времени выдержки, наименьшей скоростью коррозии среди покрытий FeZn обладают покрытия толщиной 50 – 55 мкм с концентрацией цинка в поверхностных слоях покрытия 91,0 – 92,0 масс. %.

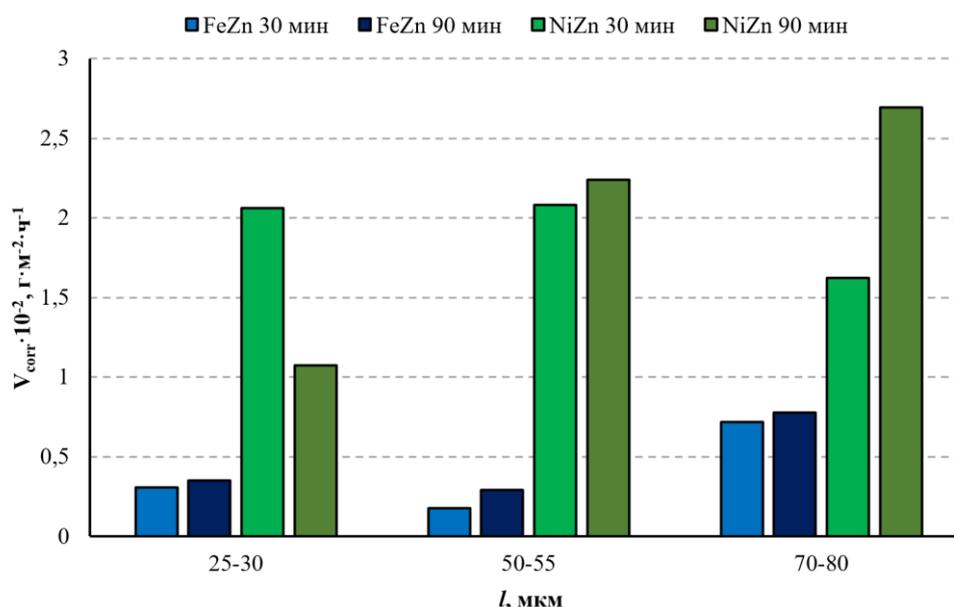


Рис. 3.3 – Скорость коррозии покрытий различной толщины в 5 М NaOH

Скорость коррозии покрытий NiZn толщиной 25 – 30 мкм уменьшается с ростом выдержки от 30 до 90 минут выдержки в 2 раза и далее принимает постоянное значение, что также может быть связано с практически полным растворением покрытия. Покрытия большей толщины (80 мкм) характеризуются ростом скорости коррозии до 90 мин выдержки. При увеличении толщины покрытия скорость коррозии возрастает (от 25 мкм до 52 мкм – в 1,2 – 2,4 раза; от

52 до 80 мкм – в 1,1 – 1,5 раза). Наименьшей скоростью коррозии обладают покрытия NiZn толщиной 25 – 30 мкм через 90 минут выдержки.

После травления покрытий проводили химический анализ раствора методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Перед проведением анализа раствор NaOH нейтрализовали концентрированной азотной кислотой до pH 3 – 4. Содержание элементов в пробе рассчитывалось с учетом холостого раствора 5 М NaOH, нейтрализованного HNO₃.

При травлении покрытия FeZn на 96 % железо в растворе травления отсутствует. При травлении покрытия NiZn на 90 % концентрация никеля в растворе травления составила $1,06 \pm 0,01$ мг/л. Эта концентрация соответствует 0,47 % от массы растворенного покрытия. Концентрация никеля в покрытии до травления составляет 11 масс. %.

Поскольку при коррозии покрытий в 5 М NaOH практически не наблюдается растворения легирующего металла (железа или никеля), то можно сделать вывод о том, что происходит селективное растворение цинка из фазы покрытия.

3.1.2. Электродные потенциалы покрытий в щелочных растворах

На рис. 3.4 представлены зависимости электродного потенциала покрытий от времени при коррозии в 5 М NaOH. На зависимостях электродного потенциала покрытий от времени также можно выделить три характерных участка, аналогичных участкам на гравиметрических кинетических кривых.

На первом участке, потенциал становится положительнее, по сравнению с начальным потенциалом. Далее, на втором участке, электродный потенциал покрытий принимает практически постоянное значение, а протяженность этого участка пропорциональна толщине покрытий. На заключительном (третьем) этапе, потенциал вновь резко облагораживается и уже не изменяется. Форма кривых одинакова для покрытий разного химического состава и толщины, но отличаются значения электродного потенциала и протяженности участков.

Для покрытий FeZn начальное значение потенциала у покрытий толщиной 20 – 40 мкм на 10 мВ положительнее потенциала покрытий с толщиной 55 мкм. То

есть начальный потенциал становится отрицательнее с ростом толщины покрытия, что можно связать с уменьшением концентрации железа в поверхностном слое покрытий. В течение 0,5 – 1,0 ч происходит облагораживание потенциала и устанавливается его постоянное значение, которое слабо зависит от толщины покрытия и составляет $\sim (-1,20) - (-1,22)$ В. С ростом толщины протяженность плато, отвечающего второму участку на кривых потенциала, увеличивается в 1,2 – 2 раза. Далее наблюдается повторное облагораживание потенциала. Скорость смещения потенциала не зависит от толщины (у всех покрытий FeZn этот процесс занимает 60 мин). Потенциал вновь принимает постоянное значение, которое, так же, не зависит от толщины и составляет $(-0,95)$ В. Потенциал стали 20Х в 5 М NaOH $(-0,41) - (-0,51)$ В, по собственным данным) на 0,54 В положительнее установившегося потенциала покрытия, что можно объяснить влиянием твердого раствора цинка в железе. При диффузионном цинковании в стальной подложке образуется протяженная зона твердого раствора цинка в железе, которая характеризуется более низким (по сравнению с железом) электродным потенциалом.

Для покрытий NiZn толщиной 20 и 60 мкм начальное значение электродного потенциала составляет $\sim (-1,06)$ В, а у покрытий толщиной 40 мкм – на 30 мВ положительнее. В течение 15-20 минут происходит облагораживание потенциала и устанавливается его постоянное значение, которое практически не зависит от толщины покрытия и составляет $\sim (-0,94) - (-0,96)$ В. С ростом толщины протяженность плато на кривых увеличивается примерно в 2 – 2,5 раза. Для покрытий толщиной 20 мкм плато не выражено и представляет собой задержку в повышении потенциала. Далее наблюдается повторное облагораживание потенциала, при этом скорость изменения потенциала зависит от толщины покрытия. С ростом последней увеличивается протяженность участка облагораживания потенциала: от 10 минут для покрытий толщиной 40 мкм, до 35 – 40 минут – для 60 мкм. Потенциал снова принимает постоянное значение, которое не зависит от толщины покрытия и составляет $(-0,87)$ В. Потенциал никеля в 5 М

NaOH составляет $(-0,05)$ В (по собственным данным), что на $0,82$ В положительнее установившегося потенциала покрытия.

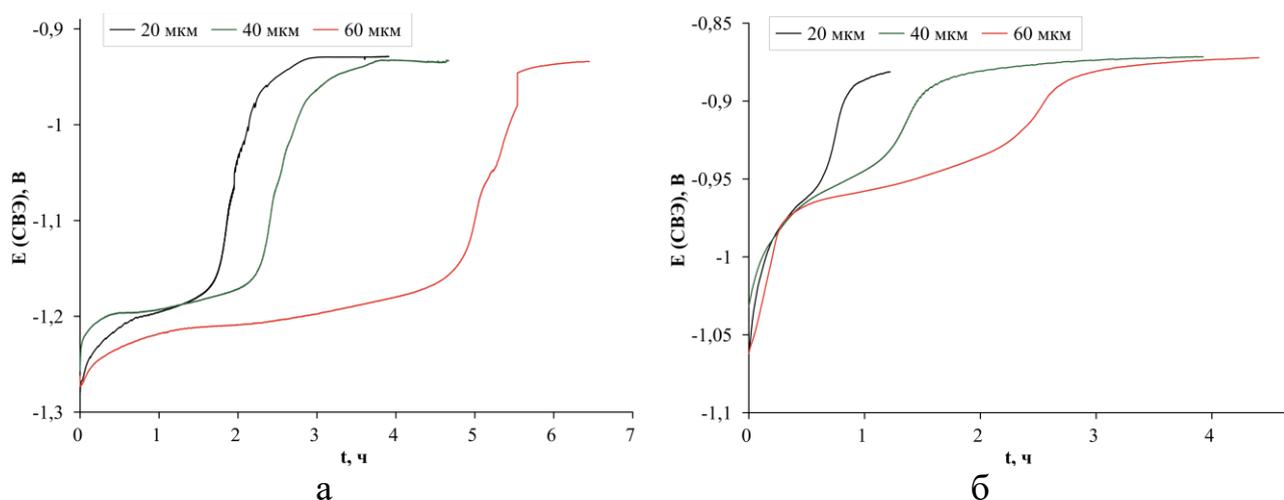


Рис. 3.4 – Зависимость электродного потенциала покрытий разной толщины от времени в 5 М NaOH
а) FeZn; б) NiZn

Коррозия ДЦ покрытий протекает в несколько этапов, при этом механизм коррозии осложняется как селективным растворением цинка на начальном этапе, так и влиянием собственной фазы легирующего компонента или же фазами с низкой концентрацией цинка. Для определения характера и степени влияния продуктов коррозии покрытий в щелочных средах на дальнейшее растворение применили ряд физико-химических методов исследования.

3.1.3. Морфология поверхности покрытий после коррозии в щелочных растворах

На рис. 3.5 приведены электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий FeZn после коррозии в 5 М NaOH. Помимо морфологии, исследовали также химический состав поверхности покрытий микрорентгеноспектральным анализом.

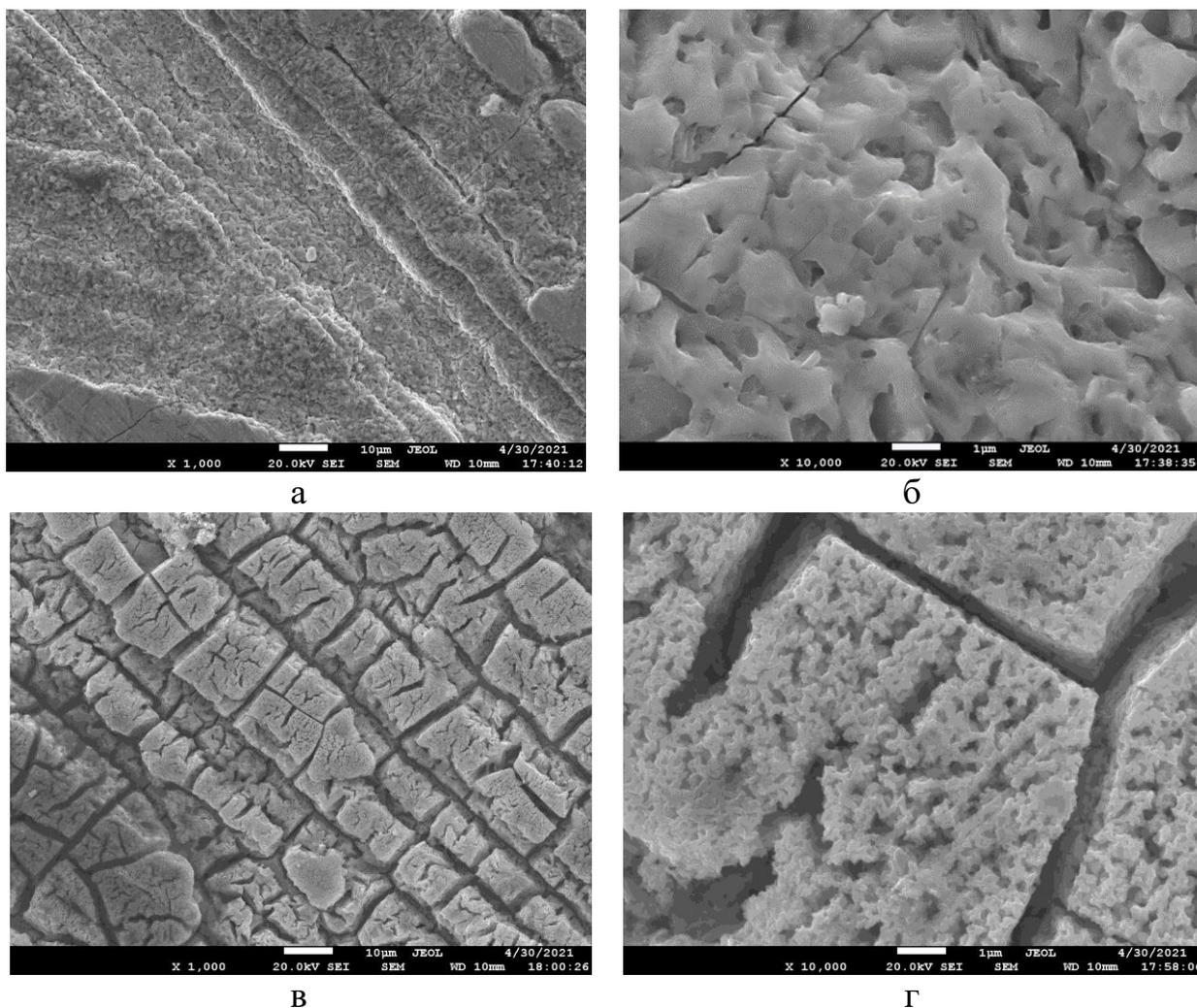


Рис. 3.5 – Электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий FeZn толщиной 20-25 мкм после коррозии в 5М NaOH
а, б – 10 мин; в, г – 180 мин

Видно, что коррозия FeZn покрытий сопровождается образованием пор и трещин (размеры от 0,2 до 1 мкм), что приводит к развитию морфологии поверхности и увеличению площади. В начале коррозии (рис. 3.5, а – б) наблюдается появление многочисленных пор с размерами менее 0,5 мкм, а также трещин шириной до 0,1 мкм. Концентрация цинка уменьшается с 90,0 до 88,7 ат. %. При увеличении времени выдержки до 180 мин вся поверхность покрывается порами и трещинами (рис. 3.5, в, г). Видно, что поры имеют одинаковый размер, однако при 180 минут их количество больше. Поры коалесцируют и инициируют появление микротрещин. От крупных и широких трещин возникают ответвления, которые смыкаются и разделяют поверхность на участки размером ~ 10 мкм. Внутри этих участков появляются трещины меньшего размера. Через 180 мин доля

травления составляет 85 %, концентрация цинка по данным рентгеноспектрального анализа снижается уже до 27,0 ат. %. Однако следует учитывать, что глубокие трещины могут оказывать мешающее влияние на определение химического состава: они обнажают нижележащие слои покрытия, концентрация железа в которых значительно больше.

После длительной щелочной коррозии относительно тонких (10 мкм) FeZn покрытий на поверхности в некоторых случаях удастся обнаружить участки, заполненные скоплениями кристаллов октаэдрической формы с размером граней в среднем 500 – 800 нм (рис. 3.6). Кристаллы располагаются на пористой подложке, образовавшейся при травлении покрытия, с диаметром пор 100 – 200 нм. Такие кристаллы отсутствуют на покрытиях с меньшим содержанием железа (то есть с большей толщиной), что позволяет предположить, что кристаллы представляют собой магнетит Fe_3O_4 или феррит цинка. Оксид может быть продуктом окисления кислородом воздуха высокоактивного железа, образующегося при селективном растворении цинка из железоцинкового покрытия.

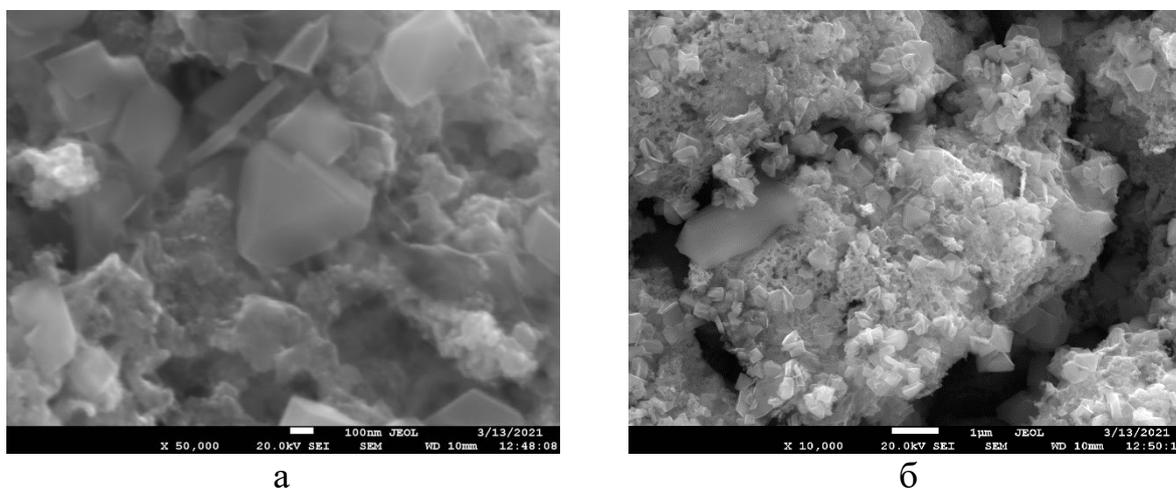


Рис. 3.6 – Электронно-микроскопические изображения поверхности покрытия FeZn толщиной 10 мкм после выдержки 100 мин в 5 М NaOH

На рис. 3.7 представлены электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий NiZn после коррозии в 5 М NaOH. Видно, что коррозия покрытий NiZn в щелочном растворе также сопровождается морфологическим развитием поверхности, как и в случае FeZn. В то же время, наблюдаются и различия. При коррозии покрытий NiZn на поверхности практически отсутствуют

поры, характерные для морфологии прокорродированных покрытий FeZn. Но появляются микротрещины, размеры которых составляют от 0,1 до 2 мкм при травлении покрытия в течение 5 минут. Трещины покрывают всю поверхность покрытия, пересекаются под углом 90° и формируют участки покрытия, внутри которых также имеется большое количество трещин меньшего размера (рис. 3.7, а – б). Концентрация цинка в поверхностных слоях покрытия уменьшается с 85,2 (исходная поверхность) до 37,6 ат. % (5 минут травления). По мере увеличения выдержки и глубины травления, ширина трещин также увеличивается до 10 мкм. Поверхность покрытия становится рыхлой и неоднородной (рис. 3.7, в).

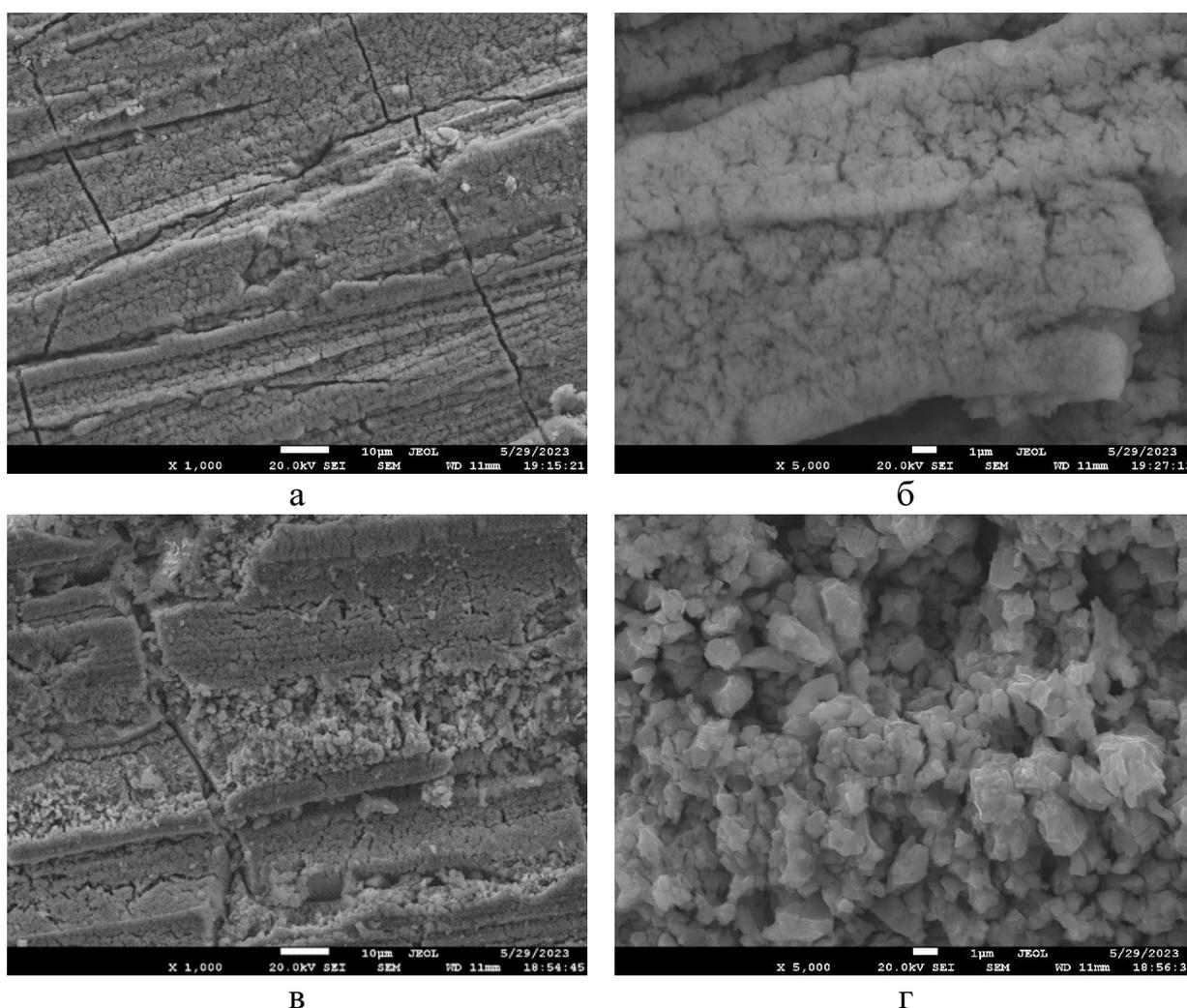


Рис. 3.7 – Электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий NiZn толщиной 20-25 мкм после коррозии в 5 М NaOH
а, б – 5 мин; в, г – 40 мин

При большем увеличении (x5000) на поверхности прокорродированного покрытия видны отдельные кристаллиты, с округлыми, размытыми краями (рис.

3.7, г). Среди кристаллитов имеются полости диаметром около 1 мкм. Морфология поверхности покрытий NiZn после длительной коррозии значительно отличается от морфологии поверхности покрытий FeZn, концентрация цинка составляет 25,1 ат. % (40 минут травления).

3.1.4. Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии покрытий в щелочных растворах

На рисунке 3.8 представлены дифрактограммы покрытий FeZn после коррозии в растворе 5 М NaOH в течение 10 – 300 минут (0,5 – 92,2 % травления). Для сравнения приводится дифрактограмма некорродированного покрытия (0 мин).

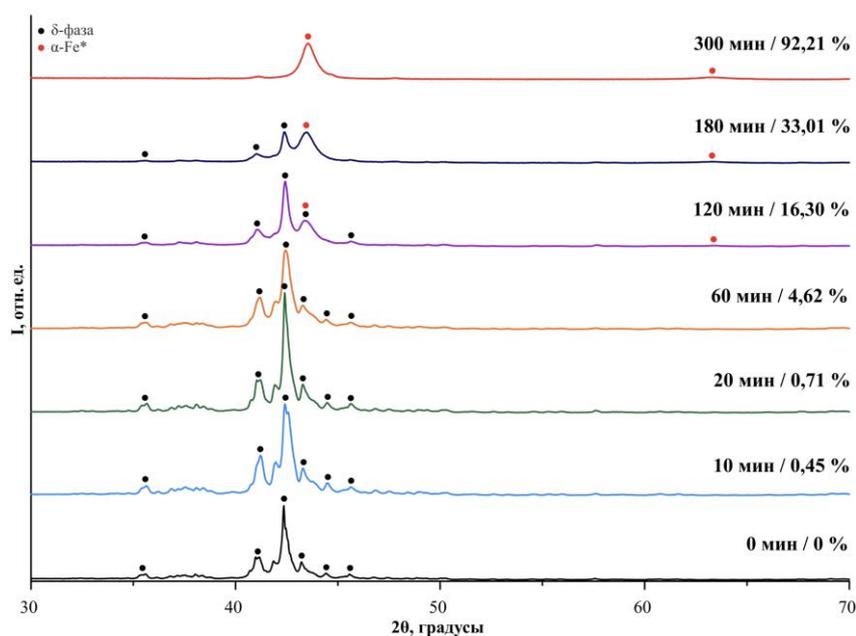


Рис. 3.8 – Дифрактограммы покрытий FeZn толщиной 30 - 40 мкм после травления в растворе 5 М NaOH

Из результатов рентгенофазового анализа *покрытий*, подвергавшихся длительному травлению, видно, что на протяжении фактически всего времени выдержки сохраняются максимумы, принадлежащие δ-фазе. При выдержке от 10 до 60 минут не наблюдается каких-либо значительных изменений в дифракционной картине. Однако, после 120 минут травления на дифрактограмме появляются рефлексы, относящиеся к пересыщенному твёрдому раствору цинка в железе (на рис. 3.8 отмечен как α-Fe*), и в то же время, на дифрактограммах присутствуют рефлексы, отвечающие δ-фазе. Второе отражение для твёрдого раствора цинка в

железе наблюдается в виде размытого гало на дальних углах. Аналогичная картина наблюдается и через 180 мин растворения покрытия, однако увеличивается интенсивность рефлекса на 44° , принадлежащего $\alpha\text{-Fe}^*$. После травления покрытия в течение 300 минут на дифрактограмме наблюдаются рефлексы, относящиеся только к фазе $\alpha\text{-Fe}^*$. Таким образом, во время коррозии FeZn в щелочи очевидно происходит обесцинкивание δ -фазы FeZn_{7-10} и накопление на поверхности продукта растворения – твердого раствора цинка в железе.

На рисунке 3.9 представлены дифрактограммы покрытий NiZn после коррозии в растворе 5 М NaOH в течение 3 – 180 минут. Для сравнения приводится также дифрактограмма некорродировавшего покрытия (0 мин).

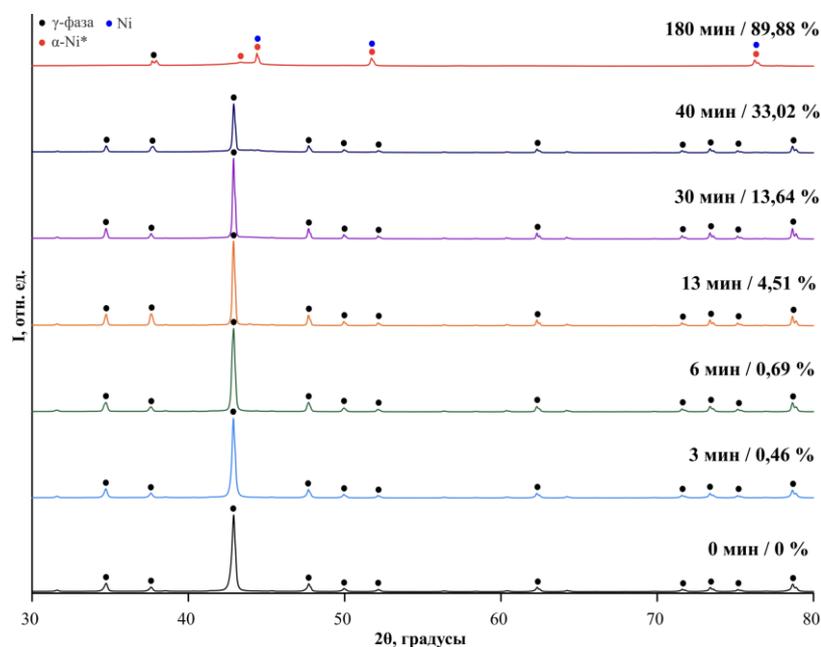


Рис. 3.9 – Дифрактограммы покрытий NiZn толщиной 30 - 40 мкм после травления в растворе 5М NaOH

По результатам рентгенофазового анализа *покрытий*, подвергавшихся длительному травлению, видно, что при выдержке до 40 минут сохраняются максимумы, принадлежащие γ -фазе, и не наблюдается значительных изменений в дифракционной картине. После 180 минут травления на дифрактограмме присутствует максимум γ -фазы NiZn, что, по-видимому, связано с локализацией коррозионного процесса и с неполным обесцинкиванием γ -фазы. Появляются рефлексы, относящиеся к твердому раствору цинка в никеле и *металлическому никелю* (на рис. 3.9 отмечены как $\alpha\text{-Ni}^*$ и Ni).

При длительной коррозии FeZn и NiZn покрытий в NaOH на поверхности образуется рыхлая *черная* пленка, а выделение водорода прекращается. По результатам рентгенофазового анализа можно предположить, что продуктом коррозии покрытий являются твердые растворы цинка в железе/никеле, не подвергающиеся дальнейшему коррозионному разрушению. В то же время, при исследовании данной пленки непосредственно на образцах затруднительно исключить мешающее влияние подложки, за счет которой может произойти завышение концентрации железа/никеля. Для того, чтобы исключить влияние подложки, удалили часть пленки с прокорродировавшего покрытия и получили порошковые дифрактограммы, а также электронно-микроскопические изображения (рис. 3.10 – 3.11). Наблюдения при помощи растровой электронной микроскопии сопровождали микрорентгеноспектральным анализом. Полученные дифрактограммы сравнивали с порошковыми дифрактограммами δ - и γ -фаз покрытий FeZn и NiZn, полученными аналогичным образом.

В черной пленке с поверхности покрытий FeZn 31,4 ат. % цинка, а дифракционная картина соответствует пересыщенному твердому раствору цинка в железе (рис. 3.10, а). Видимо, продукт длительной коррозии FeZn покрытия в щелочи представляет собой пересыщенный твердый раствор цинка в железе. Образования, из которых состоит черная пленка, преимущественно имеют форму прямоугольных параллелепипедов (рис. 3.10, б). На поверхности частиц присутствуют образования с размерами менее 1 мкм, более светлые при наблюдении во вторичных электронах. Кроме того, поверхность испещрена большим количеством трещин и других дефектов, что, вероятно, делает пленку очень активной в коррозионном отношении.

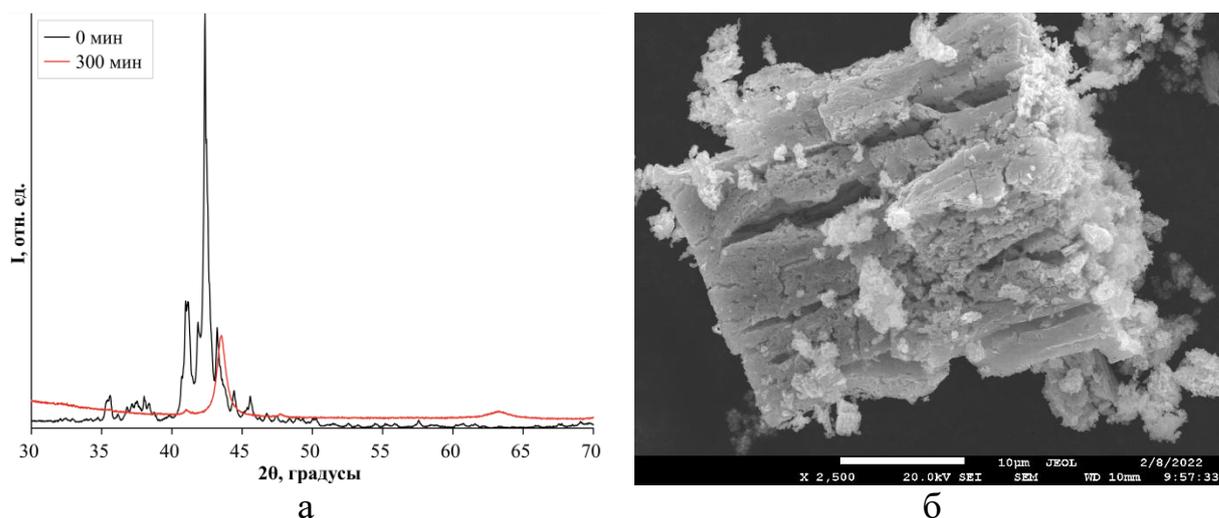


Рис. 3.10 – Рентгенофазовый анализ покрытия FeZn и продуктов коррозии покрытия FeZn в 5 М NaOH (а); электронно-микроскопическое изображение продуктов коррозии FeZn в 5 М NaOH (б)

На дифрактограмме продуктов коррозии NiZn присутствуют максимумы, отвечающие твердому раствору цинка в никеле (рис. 3.11, а).

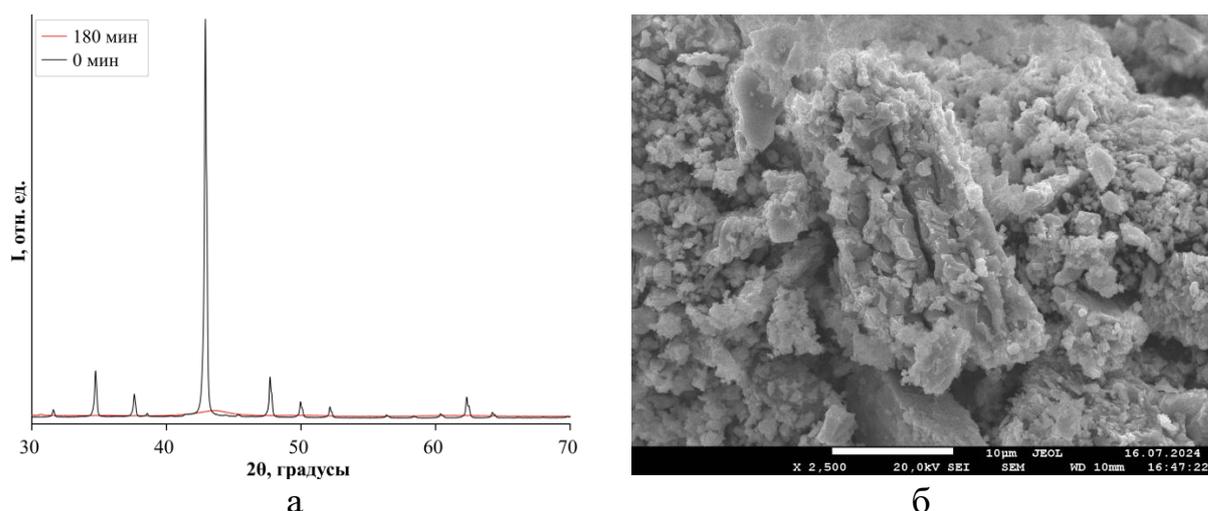


Рис. 3.11 – Рентгенофазовый анализ покрытия NiZn и продуктов коррозии покрытия NiZn в 5 М NaOH (а); электронно-микроскопическое изображение продуктов коррозии NiZn в 5 М NaOH (б)

Концентрация цинка в черной пленке составляет 12,5 ат. %, что, согласно фазовой диаграмме Ni-Zn, соответствует твердому раствору цинка в никеле. Образования, из которых состоит черная пленка, преимущественно имеют форму, аналогичную продуктам коррозии FeZn, с менее четкой огранкой (рис. 3.11, б). На поверхности также присутствует большое количество трещин и дефектов. Таким образом, во время коррозии NiZn в щелочи происходит обесцинкивание γ -фазы Ni_2Zn_{11} с последующим фазовым превращением при длительной выдержке.

3.1.5. Выводы по главе 3.1

При исследовании коррозионного поведения диффузионных цинковых покрытий FeZn и NiZn в щелочных растворах получили данные о скорости коррозии, изменении электродного потенциала, морфологии поверхности и физико-химической природе продуктов коррозии.

Кинетические кривые, зависимости электродного потенциала от времени и другие данные свидетельствуют о том, что коррозия покрытий включает как минимум три этапа.

На первом этапе травления происходит селективное растворение цинка из интерметаллических фаз покрытий. Потенциал покрытий облагораживается, а скорость растворения не меняется со временем. Концентрация цинка в поверхностных слоях уменьшается, но фазовый состав покрытия при этом не изменяется. На поверхности появляются поры и микротрещины.

На втором этапе травления происходит дальнейшее морфологическое развитие поверхности покрытий, растет число пор и трещин. Трещины начинают играть важную роль в транспорте коррозионной среды вглубь покрытия, а также обратной диффузии продуктов растворения. Потенциал покрытия принимает постоянное значение, а скорость коррозии повышается и остаётся постоянной в течение всего этапа. По мере развития второго этапа трещины могут достигать подложки.

На третьем этапе растворения трещины достигают подложки и начинают расти в ширину. Потенциал покрытий FeZn и NiZn облагораживается, а скорость растворения повышается и остаётся постоянной. Повышение скорости растворения, по-видимому, связано с образованием гальванических пар между подложкой и остатками покрытия, где покрытие выступает в роли анода. Таким образом, на третьем этапе коррозии покрытий происходит локализованное растворение в дефектах и на отдельных участках покрытия.

По мере растворения изменяется как морфология поверхности, так и фазовый состав покрытий. Продуктом длительного растворения покрытий FeZn является

пересыщенный твердый раствор цинка в $\alpha\text{-Fe}^*$, в то время как для покрытий NiZn наблюдается фаза твердого раствора цинка в никеле.

При коррозии покрытий NiZn и FeZn в щелочных растворах происходит селективное растворение цинка из γ -фазы $\text{Ni}_2\text{Zn}_{11}$ и δ -фазы FeZn_{7-10} , которое сопровождается, по-видимому, фазовым превращением с образованием твердых растворов цинка. Образование твердых растворов может протекать, как через обесцинкивание фазы покрытия до твердого раствора цинка в металле [116], так и через обесцинкивание до металла, с протекающим одновременно образованием твердого раствора цинка по цементационному механизму [164]. В то же время нельзя исключать и накопления легирующего металла в аморфном состоянии. Кроме того, возможно образование оксидных соединений легирующих металлов за счет окисления.

Таким образом коррозия диффузионных цинковых покрытий имеет следующие особенности: преимущественное растворение цинка, формирование трехмерного фронта растворения и образование твердых растворов в качестве продуктов коррозии. При формировании глубоких трещин и пор (трехмерного фронта) происходит усиление растворения сплавов FeZn и NiZn из-за возникновения гальванической связи между фазами с разными коррозионными потенциалами.

3.2. Исследование коррозионно-электрохимического поведения диффузионных цинковых покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах

3.2.1. Определение скорости коррозии методом гравиметрии в нейтральных хлоридсодержащих растворах

Скорость коррозии покрытий FeZn и NiZn определяли после 1 месяца выдержки в 3 масс. % NaCl. Покрытия FeZn с толщиной 35 – 45 мкм имеют минимальную скорость коррозии среди всех исследованных FeZn покрытий. При увеличении толщины скорость коррозии увеличивается в 2,5 раза, а при уменьшении незначительно возрастает. Вид зависимости скорости коррозии диффузионных FeZn покрытий от толщины совпадает с литературными данными для гальванических и «горячих» покрытий [120, 123]. Концентрация цинка в поверхностных слоях диффузионных FeZn покрытий толщиной 35 – 45 мкм составляет 91,3 – 91,8 масс. %, что соответствует середине концентрационного диапазона δ -фазы, согласно фазовой диаграмме Fe-Zn [53].

Скорость коррозии NiZn покрытий в водных растворах 3 масс. % NaCl меньше чем у покрытий FeZn, и слабо зависит от толщины покрытия. Для покрытий NiZn толщиной 35 – 45 мкм значение скорости коррозии составляет $\sim 0,042$ г/(м²·ч). Для исследования длительной коррозии FeZn и NiZn в растворах 3 масс. % NaCl увеличили экспозицию покрытий до 6 месяцев. Образцы находились в герметично закрытых емкостях с достаточным количеством электролита все время экспозиции. Замена коррозионной среды не производилась. Наблюдали изменение внешнего вида покрытий, а также накопление продуктов коррозии. После выдержки 1 месяц продукты коррозии как покрытий FeZn, так и NiZn, белого цвета, при этом продукты коррозии неоднородно распределены по поверхности. Через 2 месяца на покрытиях FeZn наблюдаются точечные участки светло-оранжевого цвета, что можно связать с растворением железа из фазы покрытия. Через 3 – 6 месяцев выдержки в продуктах белого цвета наблюдается большое количество ярко-оранжевых вкраплений, что также может быть связано с

растворением железа из фазы FeZn покрытия. В то же время, через 6 месяцев коррозии FeZn покрытий нельзя исключать локальное обнажение и коррозию стальной подложки.

На поверхности покрытий NiZn через 2 – 6 месяцев выдержки наблюдается слой продуктов коррозии бело-голубого цвета; локально присутствуют островки продуктов коррозии белого цвета, которые увеличиваются с течением времени, заполняя практически всю поверхность покрытия. Поверхность покрытий NiZn после коррозии и удаления продуктов коррозии темно-серого цвета.

По разнице масс рассчитали скорости коррозии аналогично выдержке 1 месяц, данные представлены таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Значения скорости коррозии покрытий FeZn и NiZn толщиной 40 мкм после выдержки 1 – 6 месяцев в 3 масс. % NaCl

Покрытие/время выдержки, мес	$v_{\text{corr}} \cdot 10^{-2}, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$			
	1	2	3	6
FeZn	5,37	4,75	4,55	4,64
NiZn	4,19	4,60	3,94	3,25

Скорость коррозии покрытий FeZn снижается на 13% при увеличении времени выдержки от 1 до 6 месяцев, а покрытий NiZn – на 23%. При увеличении времени экспозиции покрытий происходит замедление коррозионного процесса. К 6 месяцам выдержки скорость коррозии становится практически постоянной; при этом скорость коррозии покрытий FeZn на протяжении всего времени выдержки выше, чем у NiZn, в 1,3 – 1,5 раза. Наименьшей скоростью коррозии обладают покрытия NiZn через 6 месяцев выдержки, при этом их скорость коррозии в 1,5 ниже скорости коррозии покрытий FeZn.

После выдержки покрытий в течение 1 – 6 месяцев проводили химический анализ растворов методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание элементов в пробе рассчитывали с учетом холостого раствора, в качестве которого выступал раствор 3 масс. % NaCl. Результаты определения концентраций элементов представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Химический анализ растворов после выдержки покрытий в течение 1 – 6 месяцев в 3 масс. % NaCl

Время выдержки, мес	Концентрация, мг/л			
	FeZn		NiZn	
	Zn	Fe	Zn	Ni
1	4,76 ± 0,02	-	6,39 ± 0,03	-
2	0,22 ± 0,01	-	0,53 ± 0,01	-
3	0,08 ± 0,01	-	0,08 ± 0,01	-
6	0,18 ± 0,01	-	0,13 ± 0,01	-

При коррозии покрытий FeZn на протяжении всего времени экспозиции в коррозионной среде не наблюдается железо. Можно предположить, что железо, которое переходит в раствор при коррозионном процессе, связывается в продукты коррозии. При этом концентрация цинка в растворе немонотонно изменяется с увеличением времени выдержки. Через 1 месяц цинк в растворе отсутствует; после 2 месяцев выдержки наблюдается максимальная концентрация цинка в растворе, по сравнению с 3 и 6 месяцами выдержки.

В растворах после коррозии покрытий NiZn легирующий элемент не наблюдается. Можно предположить, что при коррозии либо не происходит растворения никелевой компоненты из фазы покрытия, либо все ионы, переходящие в раствор, связаны в продукты коррозии. Концентрация цинка, как и в случае с покрытиями FeZn, носит переменный характер.

3.2.2. Электродные потенциалы покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах

Результаты определения электродных потенциалов ДЦ покрытий FeZn и NiZn при различном времени выдержки в растворе 3 масс. % NaCl представлены на рис. 3.12. Электродные потенциалы покрытий FeZn и NiZn с увеличением времени выдержки смещаются в положительную область, так же, как и в щелочных средах. Для всех покрытий увеличение толщины, и, как следствие, увеличение концентрации цинка, приводит к более отрицательным значениям электродных потенциалов независимо от времени выдержки. Электродные потенциалы покрытий FeZn отрицательнее, чем у NiZn на 200 мВ. Разность между начальным потенциалом покрытий и потенциалом после выдержки 28 дней зависит от

толщины. У покрытий FeZn с толщиной 25 мкм разность составляет 251 мВ, а у покрытий 60 мкм – 224 мВ. Аналогичная картина наблюдается и у покрытий NiZn. Зависимости электродных потенциалов от времени выдержки не имеют каких-либо характерных участков, однако можно отметить, что в 1 сутки потенциал меняется незначительно, а после 3 суток облагораживание происходит сильнее. Особенности изменения электродных потенциалов покрытий можно связать с обесцинкиванием поверхности по мере коррозии, а также с образованием продуктов коррозии, проявляющих защитный эффект.

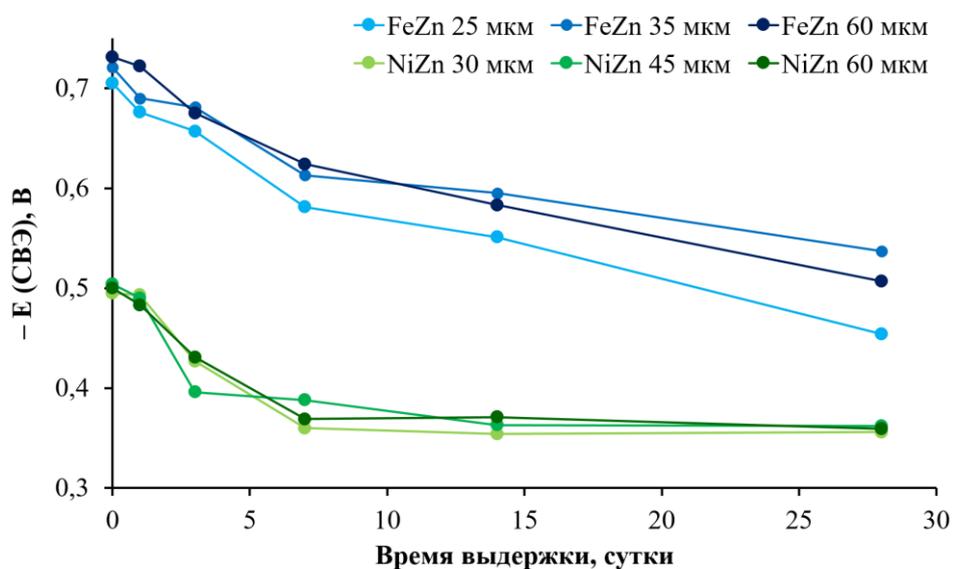


Рис. 3.12 – Зависимость электродных потенциалов покрытий от времени выдержки в 3 масс. % NaCl

Влияние селективного растворения и продуктов коррозии на электрохимическое поведение покрытий изучали при длительной выдержке (до 6 месяцев). Электродный потенциал измеряли с поверхности покрытий с продуктами коррозии и с поверхности, очищенной от продуктов коррозии. Измеренные электродные потенциалы представлены в таблице 3.3.

При увеличении времени выдержки в коррозионной среде от 1 до 6 месяцев электродный потенциал покрытий смещается в положительную область: на 143 мВ для покрытий FeZn, и на 41 мВ для покрытий NiZn. После 2 месяцев выдержки потенциал покрытия FeZn приближается к электродному потенциалу железа в 3 масс. % NaCl. Через 3 и 6 месяцев выдержки разница в значениях электродных

потенциалов покрытий FeZn составляет около 12 мВ. Через 1 – 2 месяца выдержки потенциалы покрытий FeZn и NiZn с продуктами коррозии отличаются на 100 мВ, а через 3 – 6 месяцев имеют практически одинаковое значение.

Таблица 3.3 – Значения электродных потенциалов диффузионных цинковых покрытий при выдержке 1 – 6 месяцев

Образец/время выдержки, мес		E (СВЭ), мВ			
		1	2	3	6
FeZn	с продуктами коррозии	– 531	– 456	– 376	– 388
	без продуктов коррозии	– 575	– 600	– 540	– 670
NiZn	с продуктами коррозии	– 414	– 350	– 375	– 373
	без продуктов коррозии	– 454	– 392	– 437	– 425

Электродные потенциалы покрытий FeZn с удаленным слоем продуктов коррозии имеют тенденцию к смещению в отрицательную область. При этом потенциалы принимают значения на 100 – 150 мВ положительнее, чем в первоначальные моменты выдержки. Таким образом удаление продуктов коррозии приводит к смещению потенциала в отрицательную сторону. Аналогичная картина наблюдается и у покрытий NiZn. Разность в потенциалах с продуктами и без продуктов у FeZn нарастает от 40 до 300 мВ при увеличении времени экспозиции, а у NiZn разность одинакова и составляет 40 – 60 мВ.

3.2.3. Поляризационные кривые покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах

Поляризационные кривые покрытий (рис. 3.13) получали с той же периодичностью, что и электродные потенциалы. На катодных ветвях поляризационных кривых покрытий FeZn не наблюдается характерных участков (рис. 3.13, а). При анодной поляризации на кривых можно выделить несколько максимумов тока. Первый максимум находится в области потенциалов (– 1,15) – (– 1,05) В, что соответствует, по-видимому, растворению цинка. Взаимодействие накапливающихся ионов Zn^{2+} с анионами с образованием вторичных продуктов анодного растворения может приводить к снижению тока, что и наблюдается при

дальнейшей анодной поляризации. Увеличение экспозиции покрытий в 3 масс. % NaCl выше 7 суток приводит к снижению анодного максимума, что может быть связано с образованием продуктов коррозии. После первого пика анодного тока наблюдается участок снижения тока, протяженностью $\sim 0,2$ В ($-1,05$) – ($-0,85$) В). Уменьшение тока свидетельствует о замедлении анодного растворения, что также может быть связано с образованием продуктов коррозии. Протяженность участка увеличивается с ростом экспозиции покрытий, максимальная протяженность наблюдается при 14 днях выдержки.

Дальнейшая анодная поляризация вновь приводит к увеличению тока и появлению максимума, однако зависимость тока от времени выдержки отсутствует. Увеличение анодного тока в области потенциалов от ($-0,70$) – ($-0,60$) В можно связать с одновременным растворением цинка и железа.

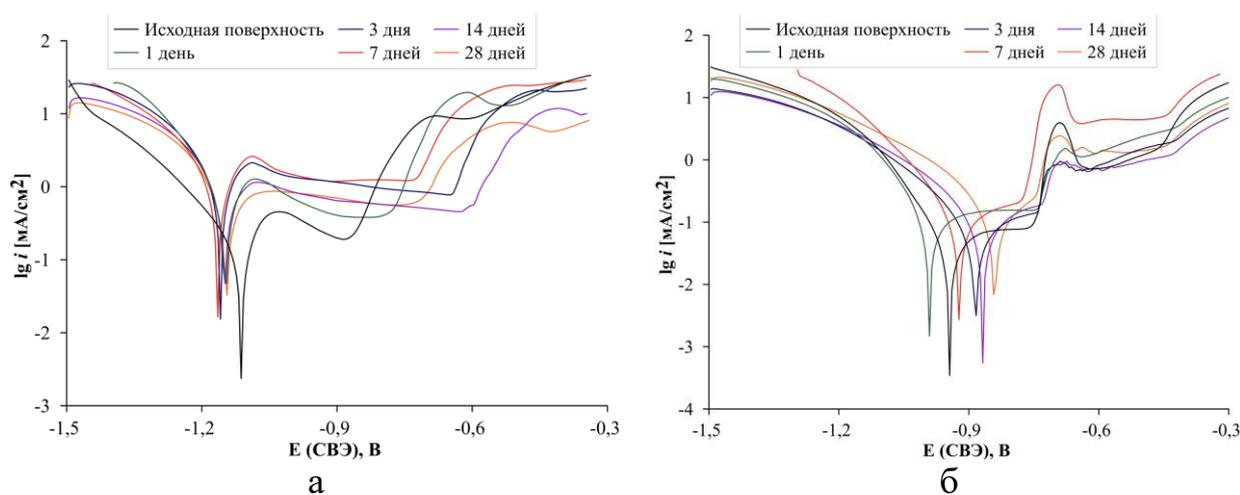


Рис. 3.13 – Поляризационные кривые покрытий при различном времени выдержки
а) FeZn 35 мкм б) NiZn 30 мкм

На катодных ветвях поляризационных кривых покрытий NiZn также не наблюдается характерных участков (рис. 3.13, б). При анодной поляризации на кривых можно выделить несколько участков, отвечающих тем же процессам, что и на кривых для FeZn. Первый анодный максимум находится в области потенциалов ($-0,75$) – ($-0,65$) В, и его величина возрастает до 7 суток экспозиции покрытий. После первого пика анодного тока наблюдается участок, протяженностью около 200 мВ ($-0,65$) – ($-0,45$) В), на котором происходит снижение коррозионного тока.

Протяженность данного участка мало изменяется с ростом экспозиции покрытий. Дальнейшая анодная поляризация вновь приводит к увеличению тока и появлению максимума, однако, не наблюдается какое-либо зависимости величины тока от времени экспозиции.

На рис. 3.14 представлена зависимость плотности тока коррозии, рассчитанная по поляризационным кривым, от времени выдержки. Для покрытий FeZn наблюдается максимум через 3 – 7 суток. Для образца покрытия с толщиной 25 мкм плотность тока увеличивается в 9 раз по сравнению с первоначальной, в то время как для образца толщиной 35 мкм – в 6,5 раз. При выдержке более 7 суток ток коррозии снижается. При выдержке 28 дней максимальное значение тока коррозии демонстрирует покрытие с толщиной 60 мкм, а минимальный ток коррозии – образец с толщиной 35 мкм. В то же время, до выдержки покрытий в NaCl максимальное значение тока коррозии имеет образец 60 мкм, а минимальное – 25 мкм.

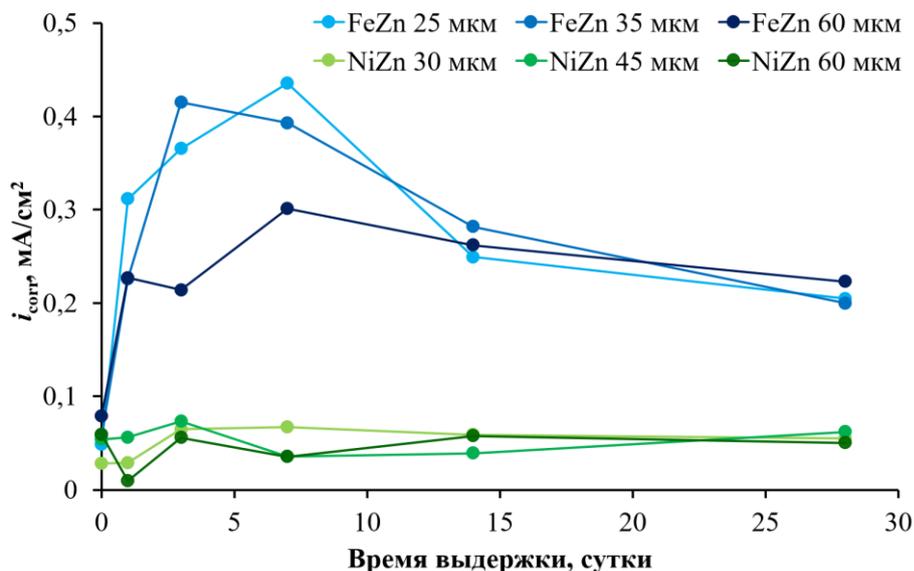


Рис. 3.14 – Зависимость плотности тока коррозии покрытий от времени экспозиции для образцов разной толщины

Для покрытий NiZn максимум плотности тока коррозии наблюдается через 3 суток. Плотность тока коррозии возрастает незначительно по сравнению с покрытиями FeZn. При выдержке более 3 суток ток коррозии снижается. При экспозиции 28 дней максимальное значение тока коррозии демонстрирует

покрытие с толщиной 45 мкм, а минимальный ток коррозии – образец с толщиной 60 мкм. В тоже время, до выдержки покрытий в NaCl максимальное значение тока коррозии имеет образец 60 мкм, а минимальное – 30 мкм.

Для оценки влияния легирующего элемента на коррозионно-электрохимическое поведение покрытий также получали поляризационные кривые цинка (марка Ц0А). Зависимость тока коррозии от времени экспозиции не имеет экстремумов, значение плотности тока растет при увеличении времени выдержки.

Для изучения длительной коррозии покрытий в NaCl выдержку увеличили до 6 месяцев, аналогично измерению электродных потенциалов. Для оценки влияния продуктов коррозии получили поляризационные кривые покрытий, с которых удалили продукты коррозии. На рис. 3.15 и рис. А.1 представлены поляризационные кривые покрытий FeZn и NiZn при выдержке от 1 до 6 месяцев. С увеличением экспозиции от 1 до 6 месяцев вид поляризационных кривых покрытий с продуктами коррозии меняется незначительно.

На анодных ветвях наблюдается несколько участков. У покрытий FeZn (рис. 3.15, а) анодный максимум находится в диапазоне потенциалов $(-1,10) - (-1,00)$ В. Величина анодного пика для покрытий с слоем продуктов коррозии снижается с увеличением времени выдержки, в то время как удаление продуктов коррозии приводит к увеличению анодного максимума.

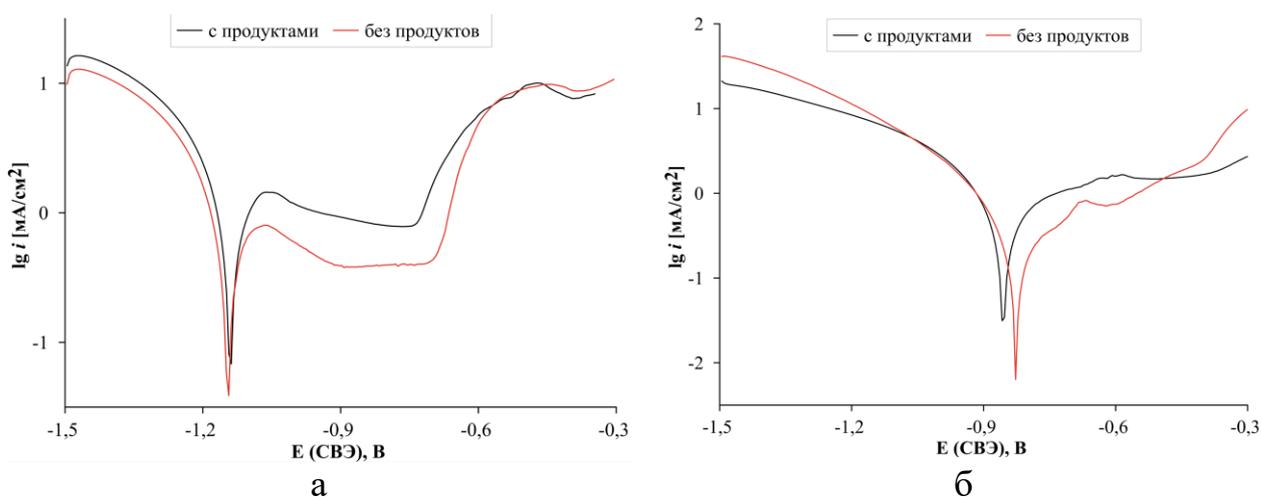


Рис. 3.15 – Поляризационные кривые покрытий толщиной 40 мкм до и после счистки продуктов коррозии после 1 месяца выдержки
а) FeZn б) NiZn

На анодных поляризационных покрытиях NiZn (рис. 3.15, б) с продуктами коррозии анодный максимум выражен слабо и находится в области потенциалов от $(-0,56)$ до $(-0,65)$ В. Анодный пик для покрытия без продуктов коррозии смещен в отрицательную область и имеет меньшую протяженность от $(-0,65)$ до $(-0,70)$ В. Величина анодного максимума для покрытий с продуктами коррозии при увеличении времени экспозиции до 3 месяцев смещается в отрицательную область и увеличивается. Удаление продуктов коррозии приводит к исчезновению анодного максимума при выдержке в течение 2 – 6 месяцев в 3 масс. % NaCl. В таблице 3.4 представлены значения плотности тока коррозии (рассчитанного по поляризационным кривым) для различного времени выдержки для покрытий с продуктами коррозии и без.

Таблица 3.4 – Значения плотности тока коррозии покрытий при выдержке 1 – 6 месяцев

Образец/время выдержки, мес		$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-2}$, мА/см ²			
		1	2	3	6
FeZn	с продуктами коррозии	35,2	32,4	30,6	25,5
	без продуктов коррозии	20,4	47,1	71,5	73,7
NiZn	с продуктами коррозии	15,0	3,4	7,7	15,9
	без продуктов коррозии	7,9	7,1	6,5	14,0

Ток коррозии покрытий FeZn снижается в 1,5 раза с увеличением времени при наличии на поверхности покрытия пленки продуктов коррозии. В тоже время, удаление пленки продуктов коррозии приводит к росту тока в 3,5 раза.

При увеличении времени экспозиции ток коррозии покрытий NiZn с продуктами коррозии изменяется немонотонно, минимум наблюдается через 2 месяца выдержки. При удалении продуктов коррозии ток коррозии снижается (кроме 6 месяцев).

3.2.4. Выводы по главе 3.2

Изучили влияние толщины и времени выдержки на гравиметрическую скорость коррозии и электрохимические параметры покрытий FeZn и NiZn в 3 масс.

% NaCl. При выдержке покрытий в течение 1 месяца наибольшей коррозионной стойкостью обладают покрытия FeZn с толщиной 35-45 мкм. Скорость коррозии покрытий NiZn ниже, чем у покрытий FeZn. При этом для покрытий обоих видов толщиной 35 – 45 мкм наблюдаются минимальные отличия в скоростях коррозии.

Электродные потенциалы покрытий облагораживаются при увеличении экспозиции до 1 месяца. Значения электродных потенциалов покрытий FeZn имеют более отрицательные значения на протяжении всего времени экспозиции, по сравнению с покрытиями NiZn. На зависимостях плотности тока коррозии от времени выдержки (в течение 1 месяца) для обоих типов покрытий наблюдается экстремум: у покрытий FeZn через 3 – 7 дней выдержки, у NiZn – через 3 дня. Минимальное значение плотности тока коррозии через 1 месяц наблюдается у покрытий FeZn толщиной 35 мкм, NiZn – 60 мкм.

При увеличении времени выдержки покрытий от 1 до 6 месяцев гравиметрическая скорость коррозии покрытий FeZn снижается, принимая практически постоянное значение. У покрытий NiZn скорость коррозии увеличивается через 2 месяца выдержки, далее снижается. Через 6 месяцев экспозиции скорость коррозии покрытий NiZn в 1,5 раза ниже, чем у покрытий FeZn. Электродные потенциалы обоих видов покрытий облагораживаются с увеличением времени выдержки. Удаление слоя продуктов коррозии приводит к смещению значений электродных потенциалов в отрицательную область. Данный эффект сильнее выражен для покрытий FeZn. Плотность тока коррозии покрытий FeZn снижается с увеличением времени выдержки, в то время как для покрытий NiZn минимум наблюдается через 2 месяца. Через 6 месяцев плотность тока коррозии покрытий NiZn принимает более высокое значение, по сравнению со значением через 1 месяц. После удаления продуктов коррозии плотность тока коррозии покрытий FeZn возрастает от 1 до 6 месяцев выдержки и имеет более высокие значения, чем были до удаления слоя продуктов. Для покрытий NiZn после удаления продуктов коррозии наблюдается снижение плотности тока коррозии до 3 месяцев экспозиции.

3.3. Исследование продуктов коррозии диффузионных цинковых покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах

3.3.1. Морфология поверхности покрытий после коррозии в нейтральных хлоридсодержащих растворах

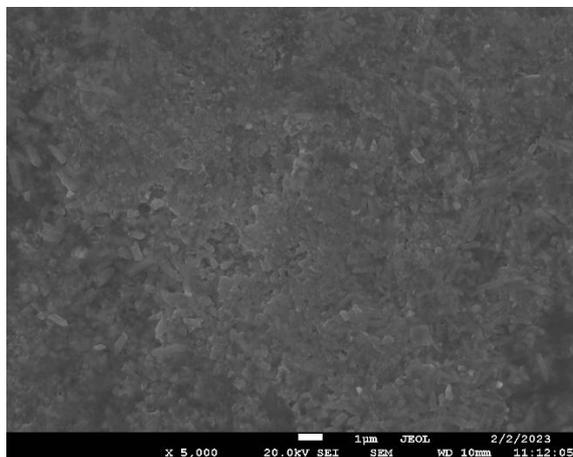
На рис. 3.16 – 3.17 представлены электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий после выдержки в растворе 3 масс. % NaCl от 1 до 6 месяцев и удаления пленки продуктов коррозии. На рис. 3.16, а, в, д, ж и 3.17, а, в, д, ж показана морфология поверхности покрытий FeZn и NiZn, соответственно. На рис. 3.16, б, г, е, з и 3.17, б, г, е, з представлены изображения продуктов коррозии в локальных коррозионных поражениях FeZn и NiZn, соответственно.

Поверхность FeZn покрытий после выдержки и удаления продуктов коррозии неоднородная, имеется множество локальных коррозионных поражений размерами около 0,5 мкм (рис. 3.16, а, в, д), а также единичные крупные язвы с размерами более 1 мкм. Часть продуктов коррозии сохраняется даже после механической обработки и промывки образцов (рис. 3.16, б, г, е, з).

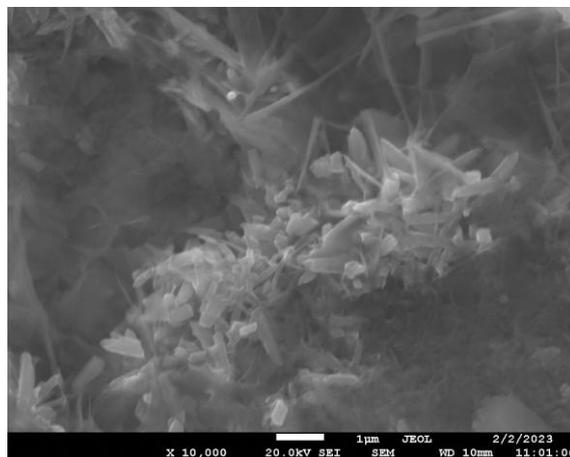
После 1 месяца заметно морфологическое развитие поверхности, характерное для селективного растворения цинка. Шероховатость поверхности покрытия, судя по внешнему виду, растет при увеличении экспозиции в коррозионной среде.

После 2 – 3 месяцев, коррозионные язвы имеют более выраженные, четкие границы (рис. 3.16, д). Такие углубления, по-видимому, становятся центрами кристаллизации продуктов коррозии, так как в некоторых обнаружены шестигранные вытянутые кристаллы, с размерами граней от 0,1 мкм и высотой около 1 мкм (рис. 3.16, г, е). Обзор поверхности покрытия после экспозиции 3 месяца не выявил заметных трещин или обнажения стальной подложки. Соотношение концентраций Zn:Fe, определенное с помощью микрорентгеноспектрального анализа поверхности, составляет 12,5:1, что близко к изначальному соотношению Zn:Fe в δ -фазе.

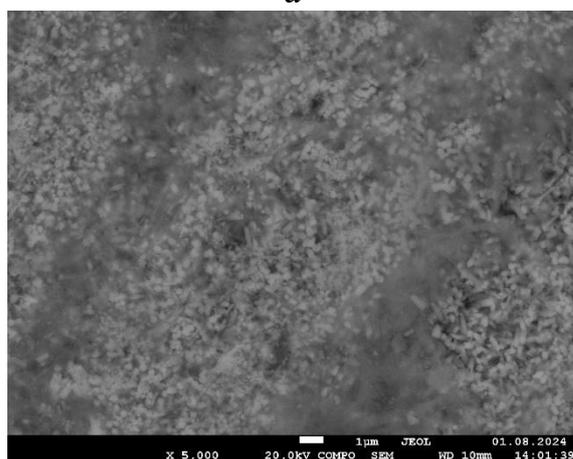
После выдержки 6 месяцев поверхность покрытия (рис. 3.16, ж – з) становится более рыхлой. Наблюдаются небольшие участки с обнаженной стальной подложкой и микротрещины, при этом соотношение концентраций Zn:Fe составляет 1:1.



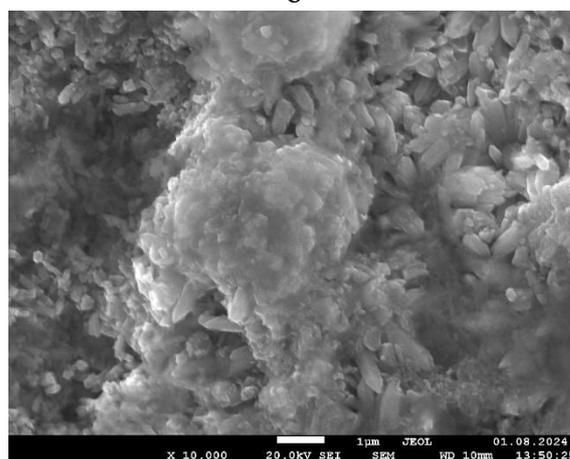
а



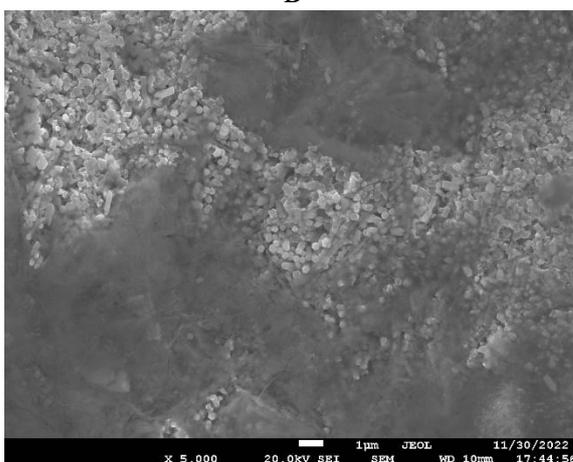
б



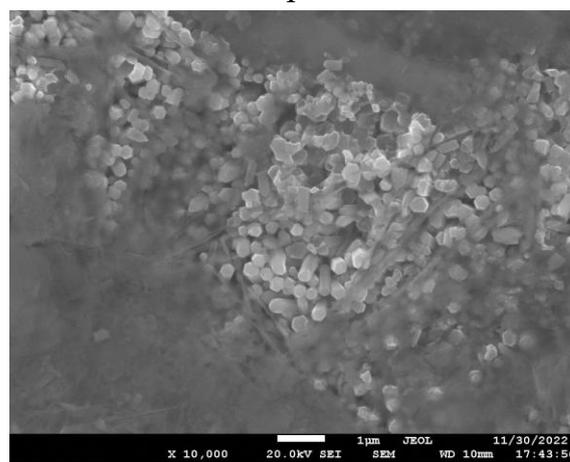
в



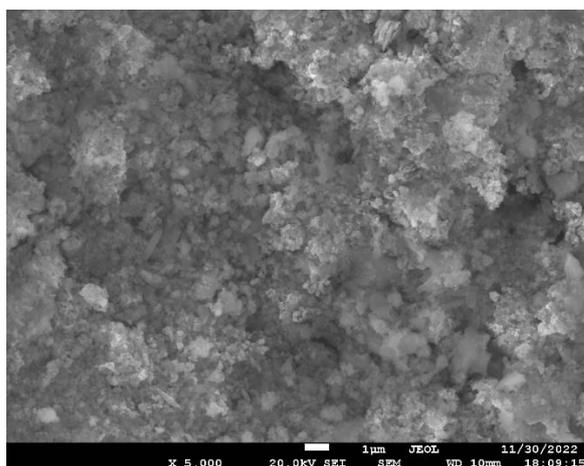
г



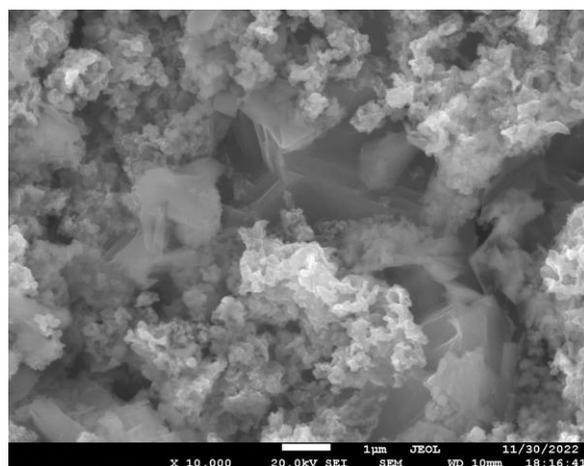
д



е



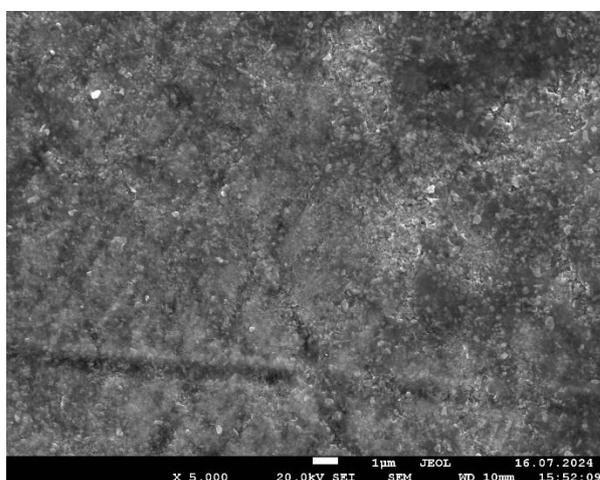
ж



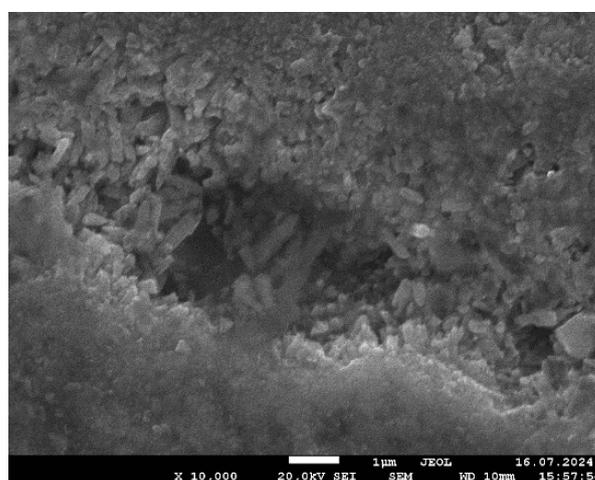
з

Рис. 3.16 – Электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий FeZn и продуктов коррозии после выдержки в 3 масс. % NaCl
а, б – 1 месяц; в, г – 2 месяца; д, е – 3 месяца; ж, з – 6 месяцев

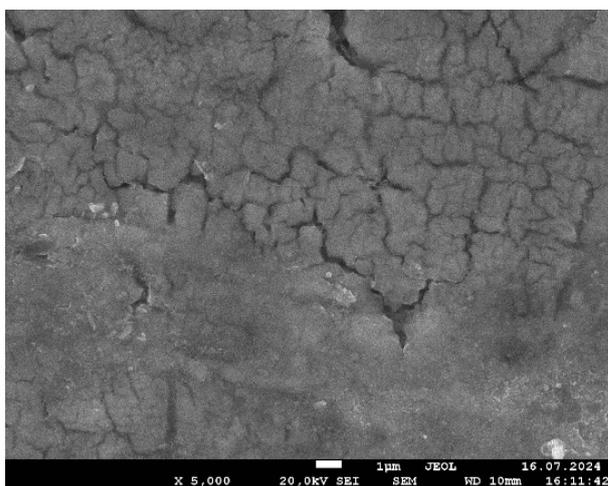
Поверхность NiZn покрытий после удаления продуктов коррозии неоднородная, присутствуют дефекты и трещины. Продукты коррозии также не удается полностью удалить, как и в случае покрытий FeZn (рис. 3.17, б, г, е, з). Размер коррозионных поражений варьируется от 0,5 мкм до 1-3 мкм. По мере увеличения времени выдержки усиливается морфологическое развитие поверхности, коррозионные поражения увеличиваются в размерах. В некоторых из них наблюдаются скопления продуктов коррозии. Кристаллы продуктов коррозии имеют вытянутую форму с шестиугольной огранкой, длина кристаллов менее 1 мкм, а размер грани 0,1 – 0,2 мкм. Похожая картина наблюдается и при коррозии покрытий FeZn (рис. 3.16). На изображениях не заметно обнажения подложки, даже при экспозиции 6 месяцев, в отличие от покрытий FeZn.



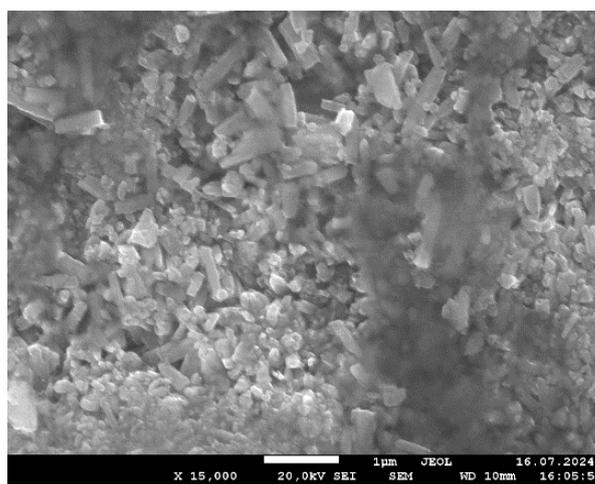
а



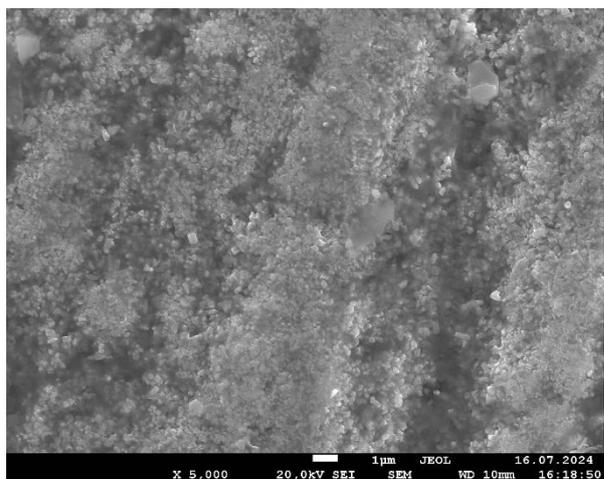
б



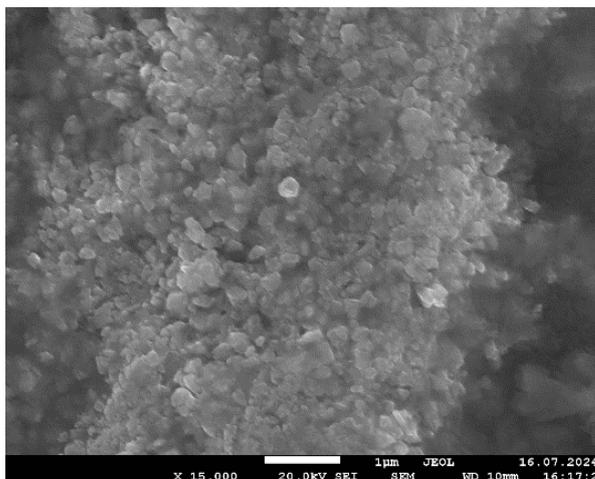
В



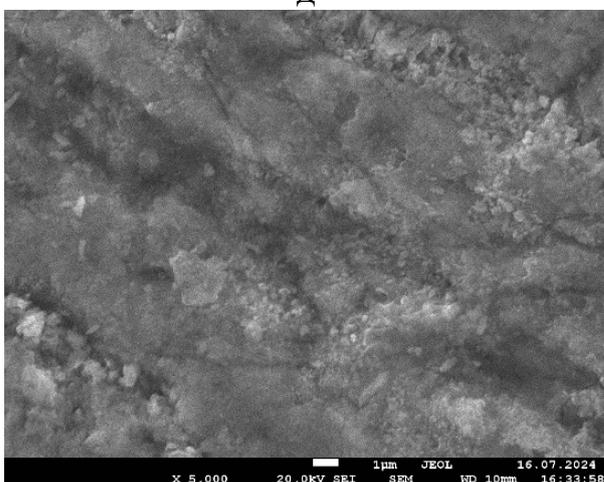
Г



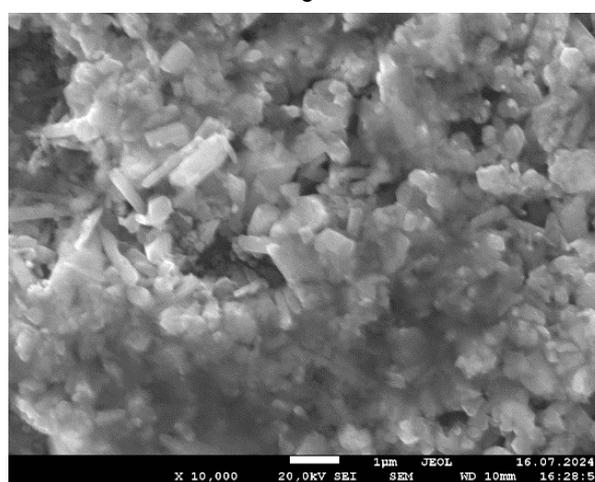
Д



Е



Ж



З

Рис. 3.17 – Электронно-микроскопические изображения поверхности покрытий NiZn и продуктов коррозии после выдержки в 3 масс. % NaCl а, б – 1 месяц; в, г – 2 месяца; д, е – 3 месяца; ж, з – 6 месяцев

Поверхность покрытий FeZn и NiZn после 6 месяцев выдержки в 3 масс. % NaCl неоднородная, с губчатым рельефом и локальными коррозионными поражениями в виде язв (рис. 3.16, д – е и 3.17, ж – з), в которых наблюдаются

кристаллические продукты коррозии. Продукты коррозии NiZn покрытий имеют вид шестигранных кристаллов, в то время как для покрытий FeZn они представлены в виде рыхлых скоплений без четкой огранки.

3.3.2. Рентгенофазовый анализ продуктов коррозии покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах

На рис. 3.18 представлены порошковые рентгенограммы продуктов коррозии покрытий, собранных с поверхности после выдержки в 3 масс. % NaCl от 1 до 6 месяцев.

Наибольшей интенсивностью на дифрактограммах продуктов коррозии покрытий FeZn (рис. 3.18, а) обладают максимумы, отвечающие оксиду цинка ZnO. На дифрактограммах продуктов коррозии NiZn покрытий (рис. 3.18, б) максимумы ZnO также присутствуют, однако их интенсивность ниже, по сравнению с FeZn.

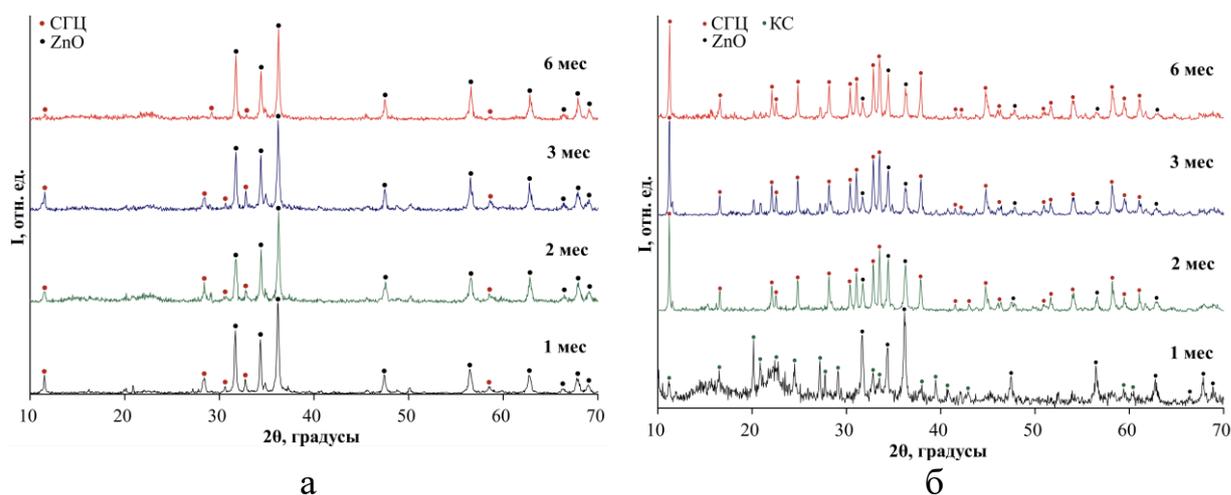


Рис. 3.18 – Дифрактограммы продуктов коррозии покрытий, полученных при длительной выдержке в коррозионной среде
а) FeZn; б) NiZn

На дифрактограммах продуктов коррозии покрытий присутствует максимум в диапазоне брегговских углов 11,2 – 11,5°. Он интерпретируется как максимум от некоторого слоистого гидроксида цинка (СГЦ), в котором имеются анионы коррозионной среды. Его положение близко к положению наиболее интенсивных максимумов слоистых гидроксидов цинка (СГЦ), часто встречающихся в продуктах коррозии цинковых покрытий. Этой структуре могут отвечать

гидроксохлорид цинка $Zn_5(OH)_8Cl_2$ – симонколлеит (СК) и/или основной карбонат цинка $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ – гидроцинкит (ГЦ) [165].

Межплоскостные расстояния, рассчитанные из положения максимума $2\theta \sim 11,2 - 11,5^\circ$ представлены в таблице 3.5. Также в таблице для сравнения приведены межслоевые расстояния для представителей семейства продуктов коррозии цинка и цинковых покрытий.

Таблица 3.5 – Межплоскостные расстояния, соответствующие максимуму при $2\theta \sim 11,2 - 11,5^\circ$ на рентгенограммах продуктов коррозии покрытий и слоистым гидроксидам цинка [165]

Образец, время выдержки	d, Å	
	FeZn ($2\theta \sim 11,5^\circ$)	NiZn ($2\theta \sim 11,2^\circ$)
1 мес	7,67	-
2 мес	7,68	7,90
3 мес	7,66	7,87
6 мес	7,66	7,86
$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$	7,88	
$Zn_5(OH)_{10} \cdot 2H_2O$	7,53	
$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	6,86	

Увеличение времени выдержки не оказывает значительного влияния на межплоскостное расстояние, рассчитанное для продукта коррозии FeZn. При этом его значение находится между межслоевыми расстояниями для СК и недавно описанного дигидрата гидроксида цинка ($Zn_5(OH)_{10} \cdot 2H_2O$) [165], то есть соединений цинка с Cl- и OH-группами. Малая интенсивность остальных рефлексов может быть обусловлена разупорядоченностью слоев. По-видимому, они отвечают некоторой структуре, содержащей разупорядоченные слои на основе соединений цинка, а в межслоевом пространстве находятся Cl- и OH-группы.

На дифрактограммах продуктов коррозии покрытий NiZn через 1 месяц выдержки не наблюдается рефлексов, соответствующих СГЦ. Набор рефлексов, присутствующих на дифрактограмме, принадлежит комплексной соли с формулой $[Zn(H_2O)_6] \cdot [ZnCl_4] \cdot 3H_2O$ [166]. Для продукта коррозии NiZn межплоскостное расстояние при увеличении времени выдержки от 2 до 6 месяцев уменьшается ~ на 0,1 Å. При этом его значение соответствует межслоевому расстоянию СК. На дифрактограммах продуктов коррозии NiZn (2 – 6 месяцев) (рис. 3.18, б)

присутствует полный набор рефлексов, отвечающих структуре симонколлеита. При увеличении времени экспозиции происходит небольшое перераспределение интенсивностей дифракционных максимумов, что может быть связано с изменениями соотношения компонентов в фазовом составе.

Рефлексов, которые относились бы к соединениям железа или никеля не наблюдается на всех дифрактограммах.

3.3.3. Инфракрасная спектроскопия продуктов коррозии покрытий в нейтральных хлоридсодержащих растворах

На рис. 3.19 представлены инфракрасные спектры продуктов коррозии FeZn и NiZn покрытий, после выдержки в 3 масс. % NaCl от 1 до 6 месяцев.

Полоса поглощения $3600 - 3200 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям OH^- . На спектре продуктов коррозии FeZn через 1 месяц выдержки (рис. 3.19, а) данная полоса поглощения уширена, и пиковая частота составляет 3396 см^{-1} , что характерно для $\text{Zn}(\text{OH})_2$. При увеличении экспозиции полоса поглощения становится более резкой, пиковая частота смещается на 100 см^{-1} , а интенсивность увеличивается \sim в 2 раза. На спектре продуктов коррозии FeZn через 6 месяцев выдержки наблюдается слабое расщепление полосы поглощения. На спектре продуктов коррозии NiZn покрытий (рис. 3.19, б) через 1 месяц выдержки полоса поглощения $3600 - 3200 \text{ см}^{-1}$ уширена, наблюдается ярко выраженное плечо. Пиковая частота составляет 3494 см^{-1} . При увеличении времени выдержки полоса становится более узкой, значение пиковой частоты остается постоянным, также, как и у FeZn, наблюдается расщепление.

По данным [167] смещение полосы поглощения в сторону больших частот свидетельствует о принадлежности валентных колебаний OH^- соединению $2\text{ZnOHCl} \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ (это соединение близко к СК). Причиной расщепления считают межмолекулярное взаимодействие между $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и ZnOHCl .

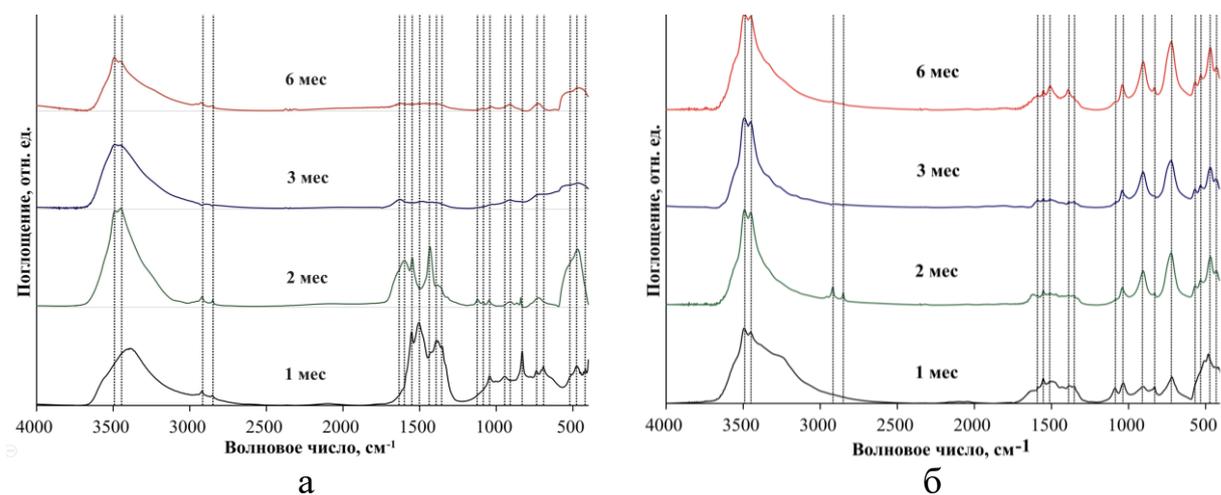


Рис. 3.19 – ИК-Фурье спектры продуктов коррозии покрытий, полученных при длительной выдержке в коррозионной среде
а) FeZn; б) NiZn

На спектрах продуктов коррозии FeZn и NiZn наблюдаются полосы поглощения малой интенсивности в области $2925 - 2850 \text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным колебаниям OH^- в $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Полоса поглощения в области $1625 - 1555 \text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям OH^- . С увеличением экспозиции происходит смещение этой полосы в область больших частот. Данную полосу поглощения относят к СК, а в работе [168] отмечают, что она отвечает деформационным колебаниям H_2O в межслоевом пространстве гидроксосолей цинка. На спектрах продуктов коррозии покрытий NiZn данные колебательные моды слабо разрешены на спектрах продуктов через 2 и 3 месяца выдержки, а через 1 и 6 присутствуют в виде неявно выраженного плеча.

Полосу поглощения в области $1547 - 1382 \text{ см}^{-1}$ относят к колебаниям связи С-О в гидроцинките. При 1380 см^{-1} и 1510 см^{-1} наблюдаются ассиметричные растягивающие (деформационные) колебания С-О в CO_3^{2-} . Наибольшая интенсивность полос данной группы наблюдается через 1 – 2 месяца экспозиции покрытий FeZn. При увеличении времени выдержки интенсивность полос поглощения, включая 1620 см^{-1} (деформационные колебания OH^-) уменьшается вплоть до практически полного исчезновения. Для продуктов коррозии покрытий NiZn интенсивность данной группы полос поглощения носит переменный

характер. Наибольшая интенсивность наблюдается через 1 и 6 месяцев экспозиции. При увеличении времени выдержки до 3 месяцев интенсивность данной полосы уменьшается, через 6 месяцев экспозиции она снова возрастает.

Полосы поглощения при $1122 - 1088 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются на спектрах продуктов коррозии FeZn через 1 и 2 месяца выдержки. Данные колебания в области $1000 - 700 \text{ см}^{-1}$ относят к связи Zn-O-H. В [27, 34] отмечается, что между 1100 и 600 см^{-1} три характерные полосы поглощения имеет СК. На спектрах продуктов коррозии FeZn через 3 и 6 месяцев полос поглощения при данных частотах не наблюдается. В продуктах коррозии покрытий NiZn полоса поглощения при 1088 см^{-1} наблюдается только через 1 месяц экспозиции.

Полосы поглощения при $1048 - 1033 \text{ см}^{-1}$ и $920 - 715 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к деформационным колебаниям Zn-OH в СК. В тоже время, авторы [31, 34, 38] относят полосы 1040 , 840 и 730 см^{-1} к ГЦ (симметричным валентным колебаниям CO_3^{2-}) либо СК, загрязненному карбонат-ионами. С увеличением времени выдержки интенсивность этой группы мод снижается для продуктов коррозии покрытий FeZn. Для продуктов коррозии покрытий NiZn амплитуда данной группы полос поглощения, напротив, возрастает при увеличении экспозиции.

Полоса в области $482 - 458 \text{ см}^{-1}$ широкая, с высокой интенсивностью при выдержке 1 месяц для покрытий FeZn и для всех спектров продуктов коррозии NiZn (наблюдается четкое разрешение). В области $600 - 350 \text{ см}^{-1}$ присутствуют колебательные моды связи Zn-O в оксиде ZnO. В то же время широкая полоса поглощения может состоять из более узких полос поглощения связей Zn-O и Zn-Cl.

3.3.4. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия продуктов коррозии покрытий

Для определения валентного состояния химических элементов, входящих в состав продуктов коррозии, использовали спектры тонкой структуры ближнего края полосы поглощения рентгеновского излучения.

Продукты коррозии покрытий FeZn

На рис. 3.20 представлены обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭ-спектры) продуктов коррозии диффузионных FeZn покрытий после выдержки в 3 масс. % NaCl от 1 до 6 месяцев. Далее в тексте номер спектра помещается в скобки и соответствует количеству месяцев экспозиции покрытия в коррозионной среде.

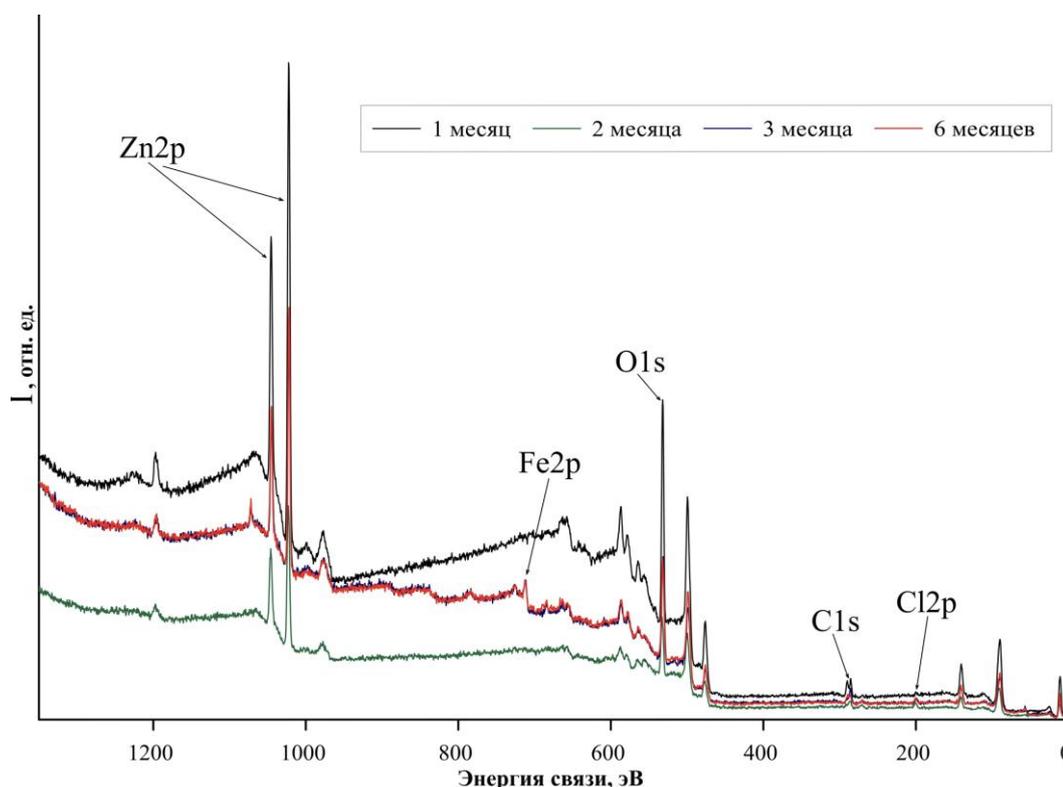


Рис. 3.20 – Обзорные фотоэлектронные спектры продуктов коррозии на поверхности покрытий FeZn при выдержке от 1 до 6 месяцев

Положения основных пиков на спектрах соответствуют энергиям связи 2p-электронов атомов цинка, железа и хлора: $E(\text{Zn } 2p_{3/2}) = 1021,8$ эВ; $E(\text{Fe } 2p_{3/2}) = 707,0$ эВ; $E(\text{Cl } 2p_{3/2}) = 198,5$ эВ, и 1s-электронов атомов кислорода и углерода: $E(\text{O } 1s) = 531,0$ эВ; $E(\text{C } 1s) = 284,5$ эВ. Полученные значения согласуются со значениями энергий, представленными в литературных источниках [135, 169 – 170]. На спектрах также присутствуют линии, соответствующие фотоэлектронам атомов цинка и железа (в порядке убывания энергии связи): Zn2s ($E = 1198$ эВ), Fe2p ($E = 713,5$ эВ), Zn3s ($E = 140$ эВ), Zn3p ($E = 90,5$ эВ), Fe3p ($E = 55$ эВ), Zn3d ($E = 12$ эВ). Можно отметить наличие на спектрах оже-линий, принадлежащих

электронным переходам: O KLL ($E = 996 - 976$ эВ), Fe LMM ($E = 787$ эВ) и Zn LMM ($E = 665 - 475$ эВ).

Элементный состав продуктов коррозии представлен в таблице 3.6. Железо определяется в продуктах коррозии только после 2 месяцев выдержки и его концентрация возрастает после 3 месяцев. Концентрация углерода уменьшается с увеличением экспозиции, а концентрация кислорода находится в интервале от 40 до 50 ат. %. Концентрация хлора возрастает после выдержки более 2 месяцев.

Таблица 3.6 – Химический состав продуктов коррозии FeZn согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Время выдержки, месяцы	Ат. %				
	C1s	Cl2p	Fe2p	O1s	Zn2p
1	18,03	0,59	-	47,67	33,71
2	16,26	2,78	2,44	41,04	37,48
3	14,40	2,10	8,53	49,45	25,53
6	12,34	2,10	7,71	43,56	32,30

Железо

На рис. 3.21, а представлены фотоэлектронные спектры Fe2p. Поскольку все 3d-металлы достаточно сложно анализировать, при интерпретации спектров можно опираться на наличие и положение сателлитов. На интенсивность сателлитов оказывают влияние несколько факторов: окружение элемента (которое оказывает влияние на расщепление d-уровня), неоднородность поверхности продуктов коррозии и концентрация элемента.

Для спектра Fe2p(2) характерно наличие сильно выраженных сателлитов, по сравнению со спектрами Fe2p(3) и Fe2p(6). Такие сателлиты характерны для соединений железа с хлором, что может свидетельствовать об образовании в продуктах коррозии покрытия после 2 месяцев выдержки хлоридных соединений железа. Через 3 месяца большая часть атомов железа образует соединения оксидной или гидроксидной природы, что приводит к уменьшению интенсивности сателлитов. Поскольку OH-группа является аддендом более сильного поля (по сравнению с хлорид-ионом), она вызывает большее расщепление электронного уровня d-орбиталей в Fe. Следовательно, железо в гидросоединениях находится

в более низкоспиновом состоянии, по сравнению с железом в хлоридных соединениях. Переход в состояние с более низким спином сопровождается подавлением сателлитов, что приводит к сглаживанию фотоэлектронного спектра элемента.

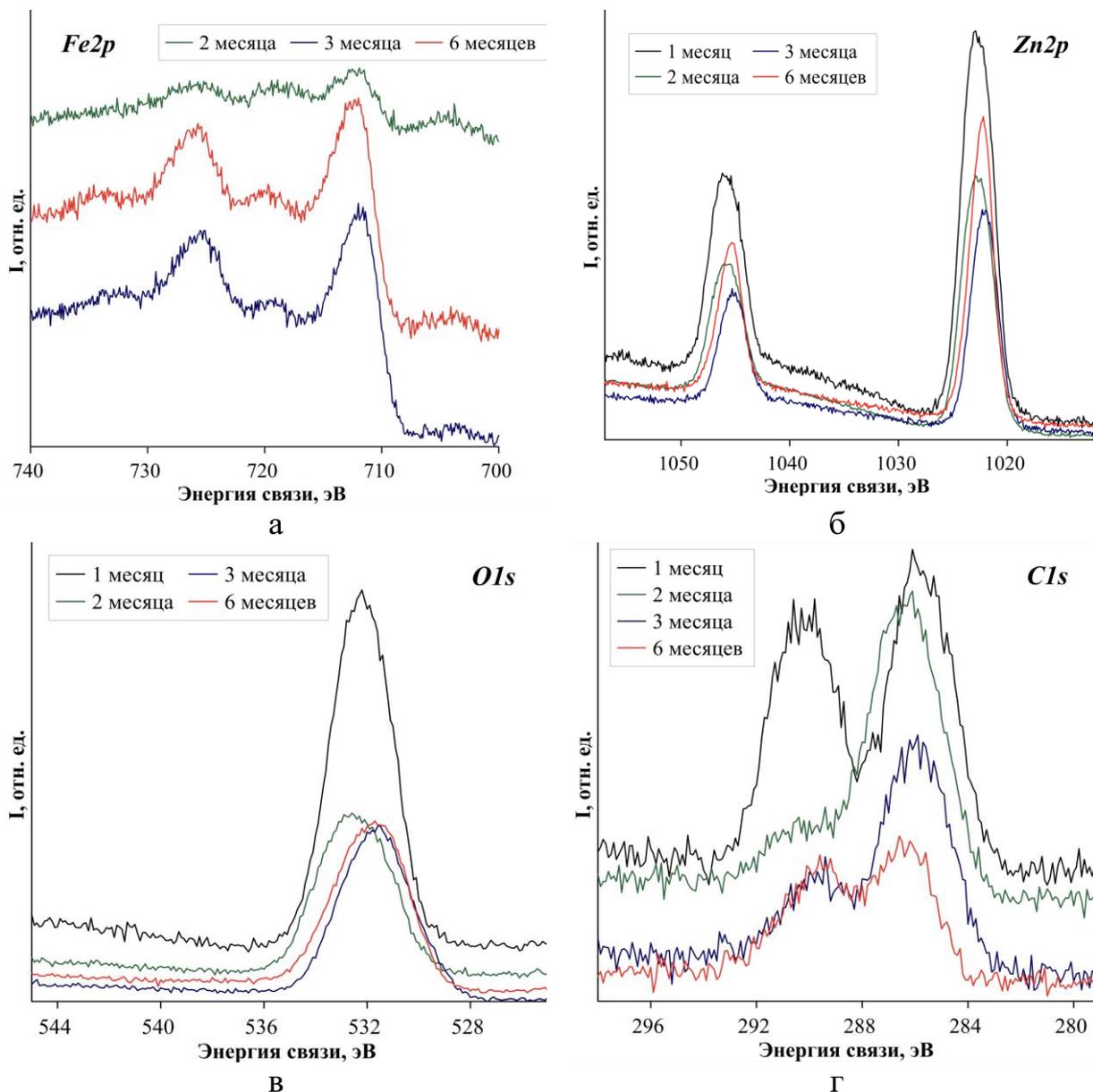


Рис. 3.21 – РФЭ спектры элементов в продуктах коррозии покрытий FeZn при различном времени выдержки в 3 масс. % NaCl

Неоднородность поверхности продуктов коррозии также вносит вклад в интенсивность сателлитов. При увеличении времени выдержки развивается морфология поверхности, и, как следствие, изменяется глубина проникновения электронного луча. Однако роста интенсивности сателлитов при увеличении

времени выдержки не наблюдается, что может свидетельствовать о том, что доминирующим вкладом является химическое окружение элемента.

На рис. Б.1 представлено разложение фотоэлектронного спектра Fe2p(2) по интенсивности линий. Установлено, что железо находится в степени окисления +3. Энергия связи атомов железа в трехвалентном состоянии составляет $E(\text{Fe } 2p_{3/2}) = 711,6 - 720,7$; $E(\text{Fe } 2p_{1/2}) = 725,1 - 730,7$ эВ. Уширение пика эмиссии электронов Fe2p и сдвиг в сторону более высоких энергий связи при увеличении времени экспозиции могут быть связаны с изменением химического окружения элемента, что приводит к пространственному перераспределению заряда валентных электронов. Таким образом, в начале коррозионного процесса железо, по-видимому, окисляется с образованием хлоридных комплексов.

Цинк

Идентификация химического состояния с помощью РФЭС на основе основной линии Zn 2p_{3/2} осложнена из-за небольшого сдвига энергии связи между Zn⁰, ZnO, Zn(OH)₂, Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O или Zn₅(OH)₆(CO₃)₂, особенно когда они присутствуют одновременно. На спектрах цинка Zn2p(1) и Zn2p(2) (рис. 3.21, б) наблюдается уширенная по сравнению с спектрами Zn2p(3) и Zn2p(6) линия. Они могут быть разложены на две составляющие, относящиеся к оксиду цинка и гидроксиду цинка/слоистым гидроксоосолям цинка соответственно (рис. Б.2, а – б). Спектры Zn2p(3) и Zn2p(6) имеют одну составляющую, которая может быть отнесена к ZnO (рис. Б.2, в – г).

Кислород

На спектрах O1s (рис. 3.21, в) при увеличении времени выдержки до 2 месяцев наблюдается уменьшение интенсивности пика и небольшой сдвиг в сторону меньших энергий связи. Дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к сдвигу в сторону больших значений энергии связи, что вероятно связано с влиянием окружения атома кислорода. Поскольку растет количество продуктов коррозии железа, представленных в основном гидратированными формами оксидов, энергия связи кислорода увеличивается. Так как железо имеет

степень окисления +3, оно сильнее смещает связанный в гидроксидную группу кислород (по сравнению с цинком, имеющим степень окисления +2).

Спектры были разложены (рис. Б.3) с использованием трех вкладов при 530,2 – 530,7; 531,6 – 531,8 и 532,9 – 533,2 эВ, отнесенных к компоненту оксида решетки ZnO, –ОН/Н₂O и С = О, соответственно. Выделить вклад кислорода, связанного с адвентивным углеродом, на спектрах затруднительно.

На спектре O1s(1) явно преобладает вклад карбонатных (СО₃²⁻) и ОН-групп, которые, вероятно, связаны в основной карбонат цинка, гидроксид цинка и кристаллогидрат основного хлорида цинка. С увеличением экспозиции наблюдается перераспределение интенсивностей вкладов различных групп в суммарный спектр. Увеличивается вклад ZnO, а смещение максимума в сторону более низких энергий связи может свидетельствовать о превращении гидроксида цинка в оксид.

Хлор

На рис. В.1, а представлены фотоэлектронные спектры Cl2p продуктов коррозии при различном времени выдержки. Можно отметить большое количество сателлитов на спектрах через 1 и 2 месяца выдержки, что может указывать на преимущественное образование хлоридных соединений цинка и железа. Дальнейшее снижение концентрации хлора в продуктах коррозии, уменьшение интенсивности пиков и смещение их в сторону более низких энергий связи связано с процессами гидролиза, приводящими к образованию малорастворимых гидратированных оксидов железа.

Разложение спектра Cl2p (рис. Б.4) показало две компоненты с энергиями связи 199,5 – 200,1 и 201,0 – 201,6 эВ, что соответствует Cl2p_{3/2} и Cl2p_{1/2}. Хлор в продуктах коррозии находится в степени окисления –1.

Углерод

На рис. 3.21, г представлены спектры C1s продуктов коррозии при различном времени выдержки в 3 масс. % NaCl. На спектре C1s(1) имеются 2 интенсивные линии с максимумами при 285,8 и 290,6 эВ, которые можно отнести к адвентивному углероду и углероду в карбонатных группах продуктов коррозии.

При увеличении времени выдержки интенсивность линии, отвечающей углероду в продуктах коррозии, уменьшается, что, вероятно, связано с разрушением основного карбоната цинка.

Разложение спектра C1s (рис. Б.5) показывает вклады 3 компонент. Линия спектра при более высоких значениях энергии связи относится к углероду в степени окисления +4, связанному с кислородом в карбонатную группу. Линия адвентивного углерода дает разложение на 2 компоненты, относящиеся к связям C – C и C – O – C. Данный пик в работе не анализировался, поскольку не несет информации о составе продуктов коррозии.

Продукты коррозии покрытий NiZn

На рис. 3.22 представлены обзорные РФЭ-спектры продуктов коррозии покрытий NiZn после выдержки в 3 масс. % NaCl от 1 до 6 месяцев.

Положения основных пиков на спектрах соответствуют энергиям связи 2p-электронов атомов цинка, никеля и хлора: $E(\text{Zn } 2p_{3/2}) = 1022,5$ эВ; $E(\text{Ni } 2p_{3/2}) = 854,5$ эВ; $E(\text{Cl } 2p_{3/2}) = 199,0$ эВ, 2s-электронов атомов хлора: $E(\text{Cl } 2s) = 267,0$ эВ и 1s-электронов атомов кислорода и углерода: $E(\text{O } 1s) = 532,5$ эВ; $E(\text{C } 1s) = 286,5$ эВ. Полученные значения согласуются со значениями энергий, представленными в литературных источниках [169 – 170].

На спектрах также присутствуют линии, соответствующие фотоэлектронам атомов цинка и никеля (в порядке убывания энергии связи): Zn2s ($E = 1195$ эВ), Zn3s ($E = 140$ эВ), Zn3p ($E = 91$ эВ), Ni3p ($E = 63$ эВ), Zn3d ($E = 10,5$ эВ). Можно отметить наличие на спектрах оже-линий, принадлежащих электронным переходам: O KLL ($E = 976 - 974,5$ эВ), Ni LMM ($E = 716 - 705$ эВ) и Zn LMM ($E = 663,5 - 477$ эВ).

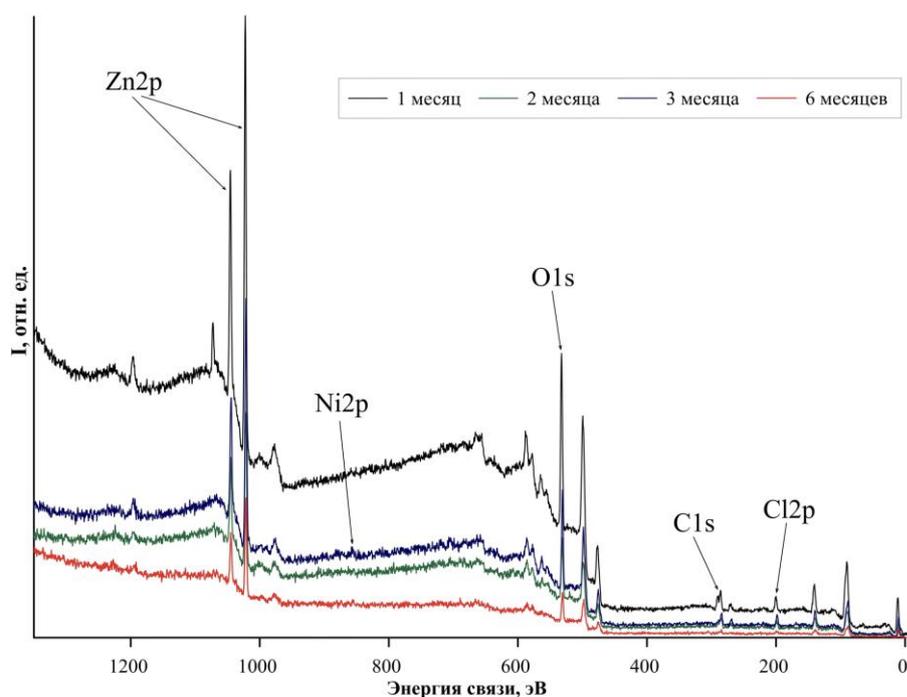


Рис. 3.22 – Обзорные фотоэлектронные спектры продуктов коррозии на поверхности покрытий NiZn при выдержке от 1 до 6 месяцев

Элементный состав слоя продуктов коррозии представлен в таблице 3.7. Никель определяется в продуктах коррозии только после 2 месяцев выдержки и его концентрация возрастает с увеличением времени экспозиции. Концентрации углерода и хлора увеличиваются до 2 месяцев выдержки, далее снижаются. Концентрация кислорода после выдержки 1 – 2 месяца находится в интервале от 32,89 до 33,64 ат. % и возрастает до 38,82 ат. % при экспозиции 6 месяцев.

Таблица 3.7 – Химический состав продуктов коррозии покрытий NiZn по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Время выдержки, месяцы	Ат. %				
	C1s	Cl2p	Ni2p	O1s	Zn2p
1	20,13	3,94	-	42,29	33,64
2	21,02	5,52	1,92	38,64	32,89
3	18,27	4,90	2,18	39,88	34,76
6	14,92	4,52	4,29	37,46	38,82

Никель

На рис. 3.23, а представлены фотоэлектронные спектры Ni2p (при интерпретации спектров ориентировались на наличие и положение спутников).

На спектрах Ni2p(2 – 6) присутствуют сателлиты. Они характерны для соединений никеля с хлором, что может свидетельствовать об образовании в продуктах коррозии покрытия после 2 месяцев выдержки хлоридных соединений никеля. Снижение интенсивности сателлитов при увеличении времени выдержки может быть связано с гидролизом хлоридных соединений и образованием гидроксосоединений, при котором происходит переход в более низкоспиновое состояние. Развитие морфологии поверхности при коррозии покрытий NiZn, аналогично покрытиям FeZn, по-видимому, вносит меньший вклад в интенсивность линий сателлитов.

На рис. Г.1 представлено разложение фотоэлектронного спектра Ni2p(2) по интенсивности линий на 8 составляющих. Установлено, что никель находится в степени окисления +2. Энергия связи атомов никеля в двухвалентном состоянии составляет $E(\text{Ni } 2p_{3/2}) = 855,7 - 864,8$ эВ, $E(\text{Ni } 2p_{1/2}) = 873,4 - 883,2$ эВ. Уширение пиков эмиссии электронов Ni2p и их сдвигов практически не наблюдается при изменении времени выдержки. Влияние химического окружения атомов никеля на сдвиг пика эмиссии оценить сложно, поскольку величина энергии связи никеля в хлоридных и гидроксидных соединениях мало отличается.

Цинк

На спектре цинка Zn2p(1) (рис. 3.23, б) наблюдается уширенная и интенсивная по сравнению с спектрами Zn2p(2 – 6) линия. Спектр Zn2p(1) разложен на две составляющие, относящиеся к оксиду цинка и гидроксиду цинка/слоистым гидроксосолям цинка соответственно (рис. Г.2, а). Спектры Zn2p(2 – 6) имеют одну составляющую, которая может быть отнесена к гидроксиду цинка/слоистым гидроксосолям цинка (рис. Б.2, б – г).

Кислород

На спектрах O1s продуктов коррозии (рис. 3.23, в) при увеличении времени выдержки наблюдается уменьшение интенсивности пика и сдвиг в сторону меньших энергий связи (сдвиг слабо проявляется после 2 месяцев выдержки). Это может быть связано с формированием основного хлорида цинка из

оксида/гидроксида, который слабее смещает связанный в гидроксидную группу кислород. Энергия связи кислорода падает за счет уменьшения количества гидроксида цинка.

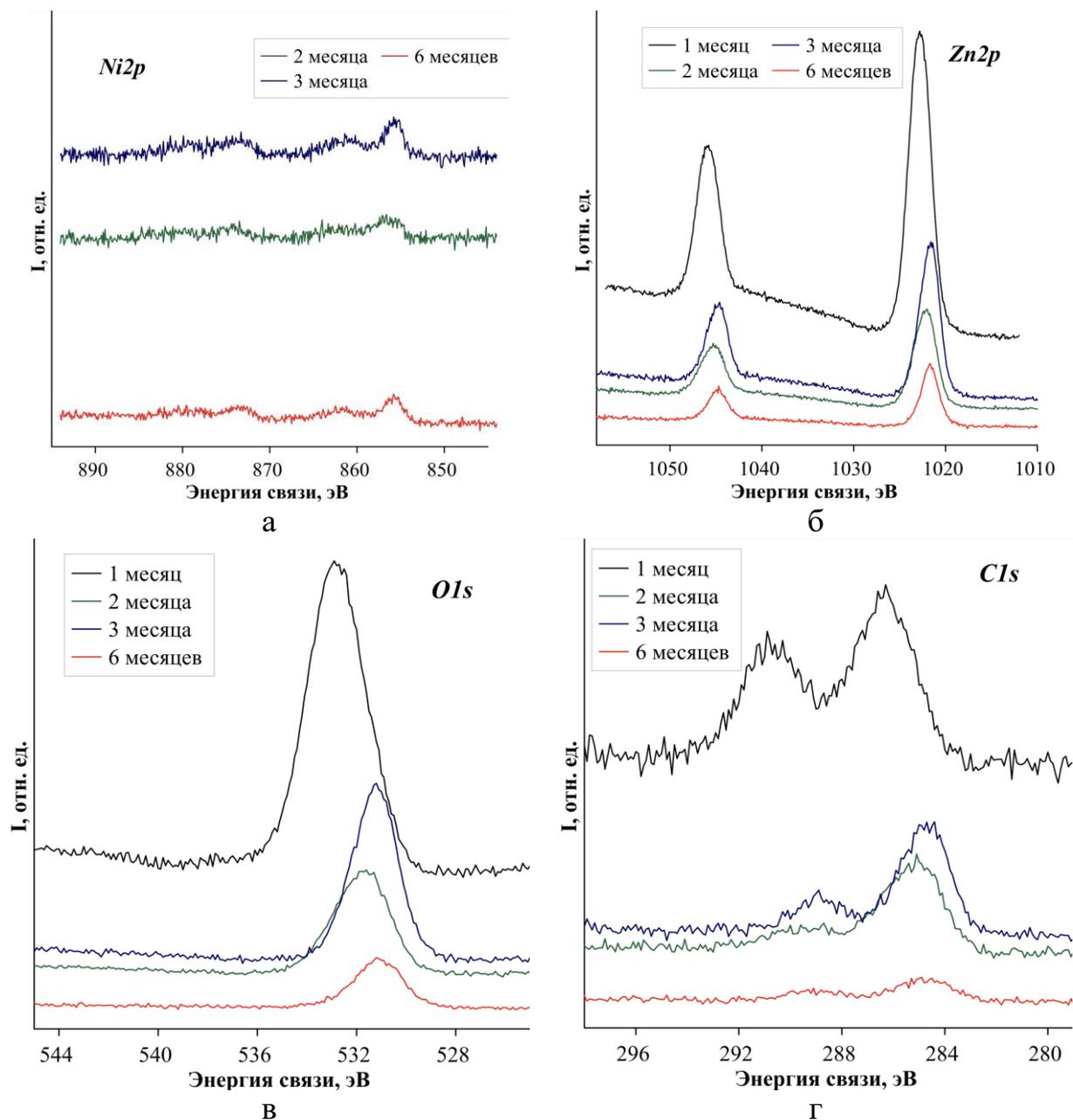


Рис. 3.23 – РФЭ спектры элементов в продуктах коррозии покрытий NiZn при различном времени выдержки в 3 масс. % NaCl

Спектры были разложены (рис. Г.3) с использованием четырех вкладов при 529,8 – 530,0; 530,9 – 531,1; 531,8 – 532,0 и 532,8 – 532,9 эВ, отнесенных к компоненту оксида решетки ZnO, – OH/H₂O, C = O и C – O и соответственно. Вклад C – O относится к кислороду, связанному с адвентивным углеродом, и не несет информации о составе продуктов коррозии. На спектре O1s(1) преобладает вклад

карбонатных и ОН-групп, которые, вероятно, связаны в основной карбонат цинка, гидроксид цинка и кристаллогидрат основного хлорида цинка. С увеличением экспозиции наблюдается перераспределение интенсивностей вкладов различных групп в суммарный спектр. Увеличивается вклад ОН-групп, что свидетельствует о преобладании в продуктах коррозии гидроксида цинка/слоистых гидроксосолей цинка.

Хлор

На рис. В.1, б представлены фотоэлектронные спектры $Cl2p$ продуктов коррозии при различном времени экспозиции. Можно отметить большее количество сателлитов на спектре продуктов через 1 месяц выдержки, что может указывать на преимущественное образование хлоридных соединений цинка. Дальнейшее снижение концентрации хлора в продуктах коррозии, уменьшение интенсивности пиков и смещение их в сторону более низких энергий связи может быть связано с преимущественным гидролизом хлоридных соединений.

Разложение спектра $Cl2p$ (рис. Г.4) показало две компоненты с энергиями связи 198,4 – 200,1 и 201,0 – 201,6 эВ, что соответствует $Cl2p_{3/2}$ и $Cl2p_{1/2}$. Хлор в продуктах коррозии находится в степени окисления –1.

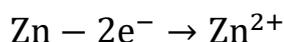
Углерод

На рис. 3.23, г представлены спектры $C1s$ продуктов коррозии при различном времени выдержки в 3 масс. % NaCl. На спектре $C1s(1)$ можно выделить 2 интенсивные линии при 284,5 – 286,5 и 288,9 – 289,5 эВ, которые можно отнести к адвентивному углероду и углероду в карбонатных группах продуктов коррозии. При увеличении времени выдержки интенсивность линии, отвечающей углероду в продуктах коррозии, уменьшается (аналогично продуктам коррозии покрытий FeZn).

Разложение спектра $C1s$ (рис. Г.5) показывает вклады 3 компонент. Линия спектра при более высоких значениях энергии связи относится к углероду в степени окисления +4, связанному с кислородом в карбонатную группу. Линия адвентивного углерода не анализировалась.

3.3.5. Выводы по главе 3.3

Коррозию покрытий FeZn и NiZn традиционно представляют совокупностью реакций окисления Zn на анодных участках:



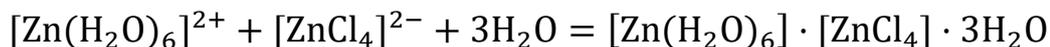
и восстановления O_2 на катодных участках поверхности:



В то же время, механизм электрохимических и химических реакций при коррозии сплавов цинка сложнее. Так, химическая форма существования цинка в растворах зависит от pH и анионного состава среды, а концентрация цинка в растворе – от химического состава сплава. Цинк проявляет амфотерные свойства и, если в кислых и близких к нейтральным растворам, существует в виде комплексных ионов, то при повышении pH гидролизует с образованием гидроксидов и оксидов. Дальнейшее повышение pH вновь приводит к образованию комплексных цинкат-ионов.

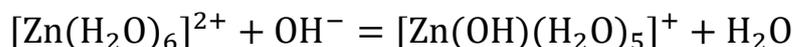
В слабокислых и нейтральных растворах с $\text{pH} < 7,7$ цинк может существовать в виде аквакомплексов: $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Преобладающей формой считается комплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Хлоридные комплексы цинка состава $[\text{ZnCl}]^+$, $[\text{ZnCl}_2]$, $[\text{ZnCl}_3]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, среди которых преобладающим является последний, образуются при более низком pH.

Взаимодействие аква- и хлоридных комплексов, может приводить к образованию смешанных соединений, например, тригидрата гексаакватетрахлорцинка [166] по реакции:



Данное комплексное соединение также представляют как кристаллогидрат хлорида цинка с формулой $\text{ZnCl}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$.

При повышении pH аквакомплексы лабильны и могут вступать в реакции обмена лигандами, которые описываются равновесием (для $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$):

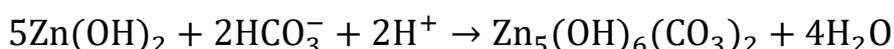


Аква- и гидроксокомплексы могут стать прекурсорами гидроксида цинка, по реакции:

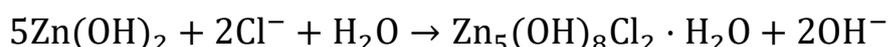


Гидроксид цинка может существовать в пяти различных кристаллографических модификациях: α -, β -, γ -, δ - и ε - $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Он выпадает в виде аморфного осадка, который при старении претерпевает перекристаллизацию в единственную устойчивую ромбическую ε - $\text{Zn}(\text{OH})_2$ модификацию. Остальные формы гидроксида цинка метастабильны, частично они образуются в качестве промежуточных продуктов при переходе аморфного гидроксида в ромбическую форму.

Гидроксид цинка может быть прекурсором других продуктов коррозии цинка – слоистых гидроксолей, состав которых зависит от анионного состава электролита. Если коррозионная среда контактирует с воздухом и насыщается углекислым газом, который превращается в растворе в CO_3^{2-} и HCO_3^- -ионы, то при взаимодействии $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и HCO_3^- образуется основной карбонат цинка:



Также гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ может превращаться в основной хлорид цинка:



Таким образом слой продуктов коррозии цинка и его сплавов представляет собой сложную коллоидно-химическую систему, свойства и устойчивость которой, очевидно, оказывают влияние на скорость и механизм коррозии.

Коррозия покрытий FeZn и NiZn осложняется селективным растворением цинка, но железо и никель также растворяются, хоть и в значительно меньшей степени. Таким образом, растворение ДЦ покрытий в нейтральных средах протекает не по истинно селективному механизму растворения. Тогда в растворе вблизи электрода могут существовать, помимо анионов, и цинк, и легирующий металл покрытия.

В случае сосуществования в растворе Zn, Fe, Cl и OH, в системе, в зависимости от pH, сосуществуют аквакомплексы цинка ($[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$,

$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$), аквагидроксикомплексы цинка ($[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^-$), гидроксикомплексы цинка ($[\text{ZnOH}]^+$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$), хлоридные комплексы цинка ($[\text{ZnCl}]^+$, $[\text{ZnCl}_2]$, $[\text{ZnCl}_3]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$), гидроксикомплексы железа ($[\text{FeOH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{OH})_5]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$) и хлоридные комплексы железа ($[\text{FeCl}]^{2+}$, $[\text{FeCl}_2]^+$, $[\text{FeCl}_3]$, $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{FeCl}_5]^{2-}$, $[\text{FeCl}_6]^{3-}$). В нейтральной среде среди перечисленных гидрокси- и хлоридных комплексов преобладающими формами являются $[\text{ZnCl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, $[\text{FeCl}]^{2+}$ и $[\text{FeOH}]^{2+}$. Аква-комплексы Fe (III) существуют только в кислой среде. При увеличении pH начинается процесс гидролиза аквакомплексов, при этом в присутствии анионов с высокой координирующей способностью происходит вытеснение воды из координационной сферы железа. Уже при pH выше 2 – 3 происходит конденсация продуктов гидролиза и образуются коллоидные гели.

Константа устойчивости $[\text{FeCl}]^{2+}$ выше, чем константа устойчивости $[\text{ZnCl}_2]$. Аналогично, константа равновесия ионов Fe^{3+} с ионами OH^- превышает таковую для Zn^{2+} . Таким образом можно предположить, что термодинамически выгоднее образование хлоридных и гидроксикомплексов комплексов Fe^{3+} при совместном присутствии катионов металлов в растворе.

В случае сосуществования в растворе ионов Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cl^- и OH^- , в системе, в зависимости от pH, сосуществуют аква-, аквагидрокси-, гидроксикомплексы цинка, хлоридные комплексы цинка, аквакомплексы никеля ($[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), аквагидроксикомплексы никеля ($[\text{Ni}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$, $[\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Ni}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{Ni}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$), гидроксикомплексы никеля ($[\text{NiOH}]^+$, $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{OH})_5]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{OH})_6]^{4-}$) и хлоридные комплексы никеля ($[\text{NiCl}]^+$, $[\text{NiCl}_2]$, $[\text{NiCl}_3]^-$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiCl}_5]^{3-}$, $[\text{NiCl}_6]^{4-}$). В нейтральной среде среди перечисленных гидрокси- и хлоридных комплексов преобладающими формами являются $[\text{ZnCl}_2]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, $[\text{NiCl}]^+$ и $[\text{NiOH}]^+$. Ионы Ni^{2+} в водных растворах образует аквакомплексы, при этом в отсутствие сильных комплексообразующих лигандов в растворе всегда присутствует катион $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Аквакомплексы никеля являются лабильными и склонны реакции обмена лигандами.

Константа устойчивости $[ZnCl_2]$ выше, чем константа устойчивости $[NiCl]^+$. Аналогично, константа равновесия ионов Zn^{2+} с ионами OH^- превышает таковую для Ni^{2+} . Таким образом можно предположить, что термодинамически выгоднее образование хлоридных и гидроксокомплексов комплексов Zn^{2+} при совместном присутствии катионов металлов в растворе.

Таким образом при анализе механизма коррозии и состава продуктов коррозии интерметаллических цинковых покрытий необходимо учитывать не только анионный состав, но и химические реакции с участием катионов металлов. При коррозии покрытий FeZn и NiZn в течение **1 месяца** выдержки в NaCl происходит параллельное образование гидратированных комплексных соединений цинка с гидроксидными и хлоридными лигандами. Данные комплексы с течением времени превращаются в гидроксид цинка, который при старении преобразуется в ZnO. При этом на поверхности покрытий FeZn преобладают гидроксокомплексы, которые в процессе коррозии превращаются в слоистый гидроксид цинка $Zn_5(OH)_{10} \cdot 2H_2O$. При коррозии покрытий NiZn будут доминировать хлоридные и аквакомплексы цинка, которые координируются с образованием тригидрата гексаакватетрахлорцинка $[Zn(H_2O)_6] \cdot [ZnCl_4] \cdot 3H_2O$. Различия в продуктах коррозии через 1 месяц экспозиции вероятно связаны с различиями в изменении pH приэлектродного слоя. Следует отметить, что данные различия отражаются на дальнейшей эволюции слоя продуктов коррозии исследуемых покрытий.

Повышение pH приэлектродного слоя электролита происходит из-за высвобождения OH-групп при восстановлении деполяризатора (кислорода). Из анализа поляризационных кривых следует, что катодный процесс интенсивнее протекает на поверхности FeZn, чем на NiZn, поскольку плотность тока обмена в случае покрытий FeZn выше, по крайней мере, до значительного изменения морфологии поверхности из-за селективного растворения и образования продуктов коррозии.

Однако при коррозии интерметаллических покрытий FeZn и NiZn не реализуется истинного селективного растворения, то есть в раствор будет переходить и небольшое количество ионов Fe^{2+}/Fe^{3+} и Ni^{2+} . Данные ионы в водном

растворе образуют комплексы различного состава с анионами коррозионной среды. Параллельно протекает и процесс гидролиза, в результате которого рН приэлектродного слоя будет изменяться. Ионы Fe^{3+} гидролизуются сильнее, чем ионы Ni^{2+} , поэтому рН приэлектродного слоя у поверхности покрытий FeZn, по-видимому, изменяется сильнее.

Через **2 месяца** экспозиции в продуктах коррозии покрытий FeZn и NiZn обнаружены железо и никель, что подтверждает тезис о том, что при коррозии покрытий происходит преимущественное, а не селективное растворение цинка. По положению сателлитов на РФЭ спектрах можно предположить, что Fe и Ni в пленке продуктов коррозии присутствуют в виде хлоридов или комплексных соединений, включающих в качестве лигандов Cl-ионы. Цинк в продуктах коррозии присутствует как в виде ZnO, так и в виде слоистых гидроксосоединений, состав которых зависит от химической природы покрытий.

На ИК-спектрах продуктов коррозии как FeZn, так и NiZn покрытий присутствуют полосы поглощения $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, но, в случае покрытий FeZn, кристаллизации этого соединения, по-видимому, не происходит, так как на дифрактограммах соответствующие рефлексы отсутствуют. В тоже время, на дифрактограммах продуктов коррозии покрытий NiZn имеются рефлексы, относящиеся к оксиду цинка и основному хлориду цинка. Различия в составе продуктов коррозии можно объяснить, как различиями в соединениях-прекурсорах, образующихся в течение 1 месяца выдержки, так и различиями в рН приэлектродного слоя.

При коррозии NiZn образуется комплексная соль цинка, которая, вероятно, подвергается диссоциации и последующему внутрисферному замещению молекул воды и хлорид-ионов на OH-группы. Замещение трех анионов хлора в структуре тетраэдра на OH-группы приводит к изменению постоянных решетки и угла γ . По-видимому, происходит изменение кристаллической решетки с переходом из низшей сингонии в среднюю (орторомбическая \rightarrow ромбоэдрическая). В результате образуется основной хлорид цинка. В свою очередь, при коррозии FeZn

формируется слоистый гидроксид цинка, перестройка которого в основной хлорид цинка может быть затруднена, особенно при повышении pH.

При дальнейшем увеличении выдержки до **3 и 6 месяцев** концентрация хлора в слое продуктов коррозии покрытий FeZn и NiZn стабилизируется, а концентрации легирующих элементов увеличиваются. На ИК-спектрах продуктов коррозии FeZn, в отличие от покрытий NiZn, полосы поглощения основного хлорида цинка ослабевают. Подобная картина наблюдается и при анализе дифрактограмм: если на дифрактограммах продуктов коррозии FeZn происходит гашение рефлекса, отвечающего слоистому гидроксиду цинка, то на дифрактограммах NiZn присутствует полный набор рефлексов, отвечающих структуре основного хлорида цинка. Данные различия объясняются влиянием химической природы легирующего металла покрытия, проявляющейся через способность к гидролизу, и, как следствие, через изменение pH приэлектродного слоя.

При длительной коррозии покрытий FeZn, ионы Fe^{3+} конкурируют с Zn^{2+} за молекулы H_2O , а также ионы Cl^- или OH^- , препятствуя кристаллизации основных солей цинка. Кроме того, в водных растворах ионы Fe^{3+} подвергаются гидролизу по катиону, что приводит к сильному изменению pH приэлектродного слоя. Вероятно, это вызывает разрушение основных солей цинка, что также снижает вероятность их кристаллизации. Данное предположение согласуется с результатами, полученными в работах [137 – 140] при химическом осаждении основных солей Zn в присутствии ионов Fe. В то же время при гидролизе Fe^{3+} образуются сложные гидроксиды $Fe(OH)_x^{(3-x)+}$, которые конденсируются в аморфные оксиды/гидроксиды железа. При этом конечные продукты будут находиться в коллоидном состоянии в виде пленок, частиц или агрегатов частиц. Это приводит к заполнению поверхности гелевой пленкой, которая будет затруднять доступ коррозионной среды к поверхности покрытия, в результате чего снижается скорость коррозии. В то же время, при длительной коррозии покрытий NiZn не происходит разрушения основного хлорида цинка, поскольку слабо повышается pH приэлектродного слоя. Ионы Ni^{2+} в меньшей степени

гидролизуются, что стабилизирует рН приэлектродного слоя электролита и основной хлорид цинка.

3.3. Исследование коррозионно-электрохимического поведения гальванодиффузионных цинковых покрытий

3.4.1. Получение и физико-химическая характеристика гальванодиффузионных цинковых покрытий

Для получения гальванодиффузионных цинковых (ГДЦ) покрытий перед диффузионным цинкованием проводили электролитическое осаждение никеля на стальные образцы. Все используемые в работе реактивы имели квалификацию ХЧ. Стальные подложки обезжиривали в щелочном растворе (20 г/л NaOH, 10 г/л Na₂CO₃, 0,1 г/л nПАВ) в течение 10 минут при 70 ± 1°С. После обезжиривания образцы промывали горячей и холодной дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Активацию поверхности проводили в водном растворе H₂SO₄ (10 масс. %) в течение 10 – 15 с, с последующей промывкой дистиллированной водой до нейтральной реакции среды.

Электроосаждение никелевого покрытия проводили в электролите Уоттса (300 г/л NiSO₄·7H₂O, 40 г/л NiCl₂·6H₂O, 40 г/л H₃BO₃) при температуре 50 ± 1°С в течение 1 минуты при плотности тока 70 мА/см², в качестве анодов использовали никелевые пластины. Полученные никелевые покрытия промывали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали. По разнице масс до и после обработки определили толщину покрытия. Образцы с никелевым покрытием подвергали диффузионному цинкованию при температуре 420 ± 5°С в течение 2 часов.

Гальванический никелевый слой имел блестящий бело-серебристый цвет, его толщина составляла 1,5 ± 0,1 мкм. Покрытия после диффузионного цинкования имели светло-серый цвет с внешне однородной поверхностью. Толщина цинкового покрытия составляет 39 ± 5 мкм.

На рис. 3.24, а представлено электронно-микроскопическое изображение металлографического шлифа покрытия FeNiZn толщиной 41 мкм. Граница раздела

между покрытием и подложкой хорошо различима, при этом слоя гальванического никеля не наблюдается. Покрытие является гетерофазным по толщине. Слой покрытия, контактирующий с подложкой, толщиной ~ 34 мкм имеет волокнистую пористую структуру, трещины отсутствуют. Внешний слой покрытия толщиной ~ 7 мкм однородный и обладает более плотной структурой ближе к зеренному типу с небольшим количеством дефектов.

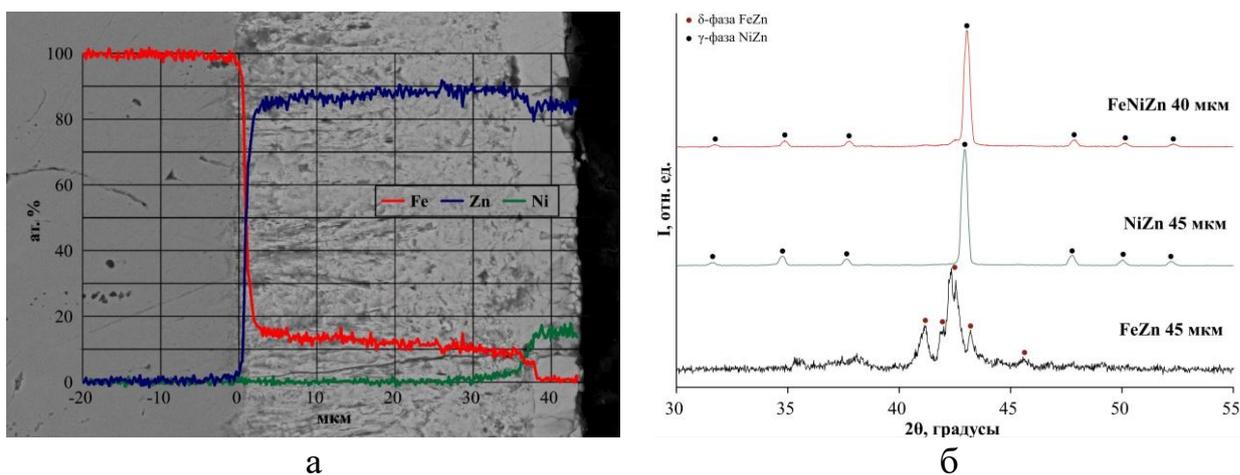


Рис. 3.24 – РЭМ изображение поперечного сечения шлифа и профиль химического состава покрытия FeNiZn толщиной 41 мкм (а); дифрактограммы диффузионных и гальванодиффузионных покрытий (б)

Концентрация цинка в подложке составляет менее 1,0 ат. %, железа – более 99,0 ат. % и никеля 0,0 ат. %. Непосредственно на границе раздела, концентрации цинка и железа близки к 50,0 ат. %. При увеличении толщины до 2 мкм концентрация цинка резко возрастает до 85,0 ат. % и при толщине покрытия ~ 18 мкм стабилизируется на уровне 88,0 – 91,0 ат. %. Концентрация железа при толщине 2 мкм около 17 ат. % и плавно снижается до 10 ат. % при увеличении толщины покрытия до 18 мкм. При увеличении толщины покрытия до 34 мкм наблюдается резкое снижение концентрации железа, при этом концентрация цинка в покрытии снижается на 6 – 8 ат. %. Концентрация никеля в слое покрытия возрастает до 16 – 18 ат. %. Таким образом, покрытие FeNiZn толщиной 41 мкм, по-видимому, состоит из двух фаз. Нижний слой состоит из Fe и Zn, концентрации которых лежат в диапазоне δ-фазы (FeZn_{7-10}), согласно диаграмме FeZn. Верхний

слой состоит из Ni и Zn, и, согласно фазовой диаграмме NiZn, отвечает составу γ -фазы Ni_2Zn_{11} .

На рис. 3.24, б представлены дифрактограммы диффузионных и гальванодиффузионных цинковых покрытий. Все рефлексы на дифрактограмме покрытия FeNiZn можно отнести к γ -фазе состава Ni_2Zn_{11} .

3.4.2. Определение скорости коррозии методом гравиметрии

Скорость коррозии комбинированных гальванодиффузионных цинковых покрытий различной толщины представлена в таблице 3.8. Сравнение проводили с диффузионными покрытиями FeZn и NiZn.

Таблица 3.8 – Гравиметрическая скорость коррозии диффузионных покрытий FeZn и NiZn, гальванодиффузионных покрытий FeNiZn после 1 месяца выдержки

Образец	$v_{\text{корр}} \cdot 10^{-2}$, г/м ² ·ч
FeZn, 45 мкм	5,37
NiZn, 45 мкм	4,19
FeNiZn, 40 мкм	3,27

Скорость коррозии гальванодиффузионных FeNiZn покрытий ниже, чем у покрытий NiZn, несмотря на то, что фазовый состав у них одинаков. Различия в значениях скорости коррозии могут быть обусловлены большей однородностью и беспористостью комбинированных покрытий. Так, при одинаковой минимальной толщине покрытия проще получить беспористые двухслойные покрытия. Скорость коррозии диффузионных покрытий FeZn выше, чем у покрытий NiZn и FeNiZn. Более низкая скорость коррозии диффузионных никель-цинковых покрытий связана с тем, что при окислении никель склонен к пассивации.

3.4.3. Электродные потенциалы гальванодиффузионных покрытий

Электродный потенциал комбинированных FeNiZn (рис. 3.25) покрытий имеет более отрицательные значения по сравнению с диффузионными покрытиями NiZn, что может быть обусловлено большей концентрацией цинка в поверхностных слоях покрытий. При увеличении времени выдержки значения электродных потенциалов сдвигаются в положительную сторону.

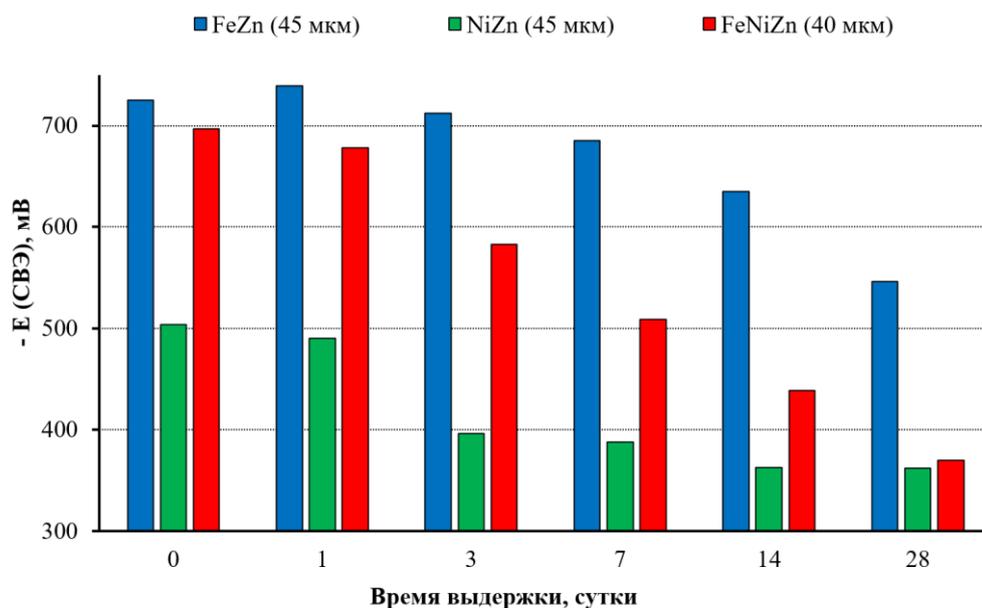


Рис. 3.25 – Зависимость электродного потенциала покрытий FeZn, NiZn и FeNiZn от времени выдержки

Из всех покрытий наиболее отрицательными значениями потенциала обладают диффузионные покрытия FeZn, а NiZn – наиболее положительными. После 28 дней выдержки покрытия FeNiZn имеют примерно одинаковые (по сравнению с NiZn) значения электродных потенциалов.

3.4.4. Поляризационные кривые гальванодиффузионных покрытий

На рис. 3.26 представлены поляризационные кривые гальванодиффузионных цинковых покрытий (для сравнения также приведены поляризационные кривые диффузионных покрытий FeZn и NiZn). На катодных ветвях поляризационных кривых не наблюдается особенностей. При увеличении времени выдержки в растворе NaCl катодный ток возрастает на несколько мА. На анодных ветвях можно отметить участок анодного пика в области потенциалов от $(-0,75)$ до $(-0,95)$ В, который сглаживается при увеличении времени выдержки до 28 дней. Это, вероятно, указывает о замедлении растворения фазы покрытия, вследствие блокировки поверхности продуктами коррозии. После анодного максимума на кривых исходного покрытия FeNiZn наблюдается область, на которой ток увеличивается с ростом анодной поляризации. С увеличением времени экспозиции на данном участке происходит снижение тока, что свидетельствует о замедлении

анодного растворения, что, по-видимому, связано с образованием продуктов коррозии. В области сильной анодной поляризации на кривой исходного покрытия FeNiZn не наблюдается перегибов (в отличие от анодных кривых покрытий FeZn и NiZn).

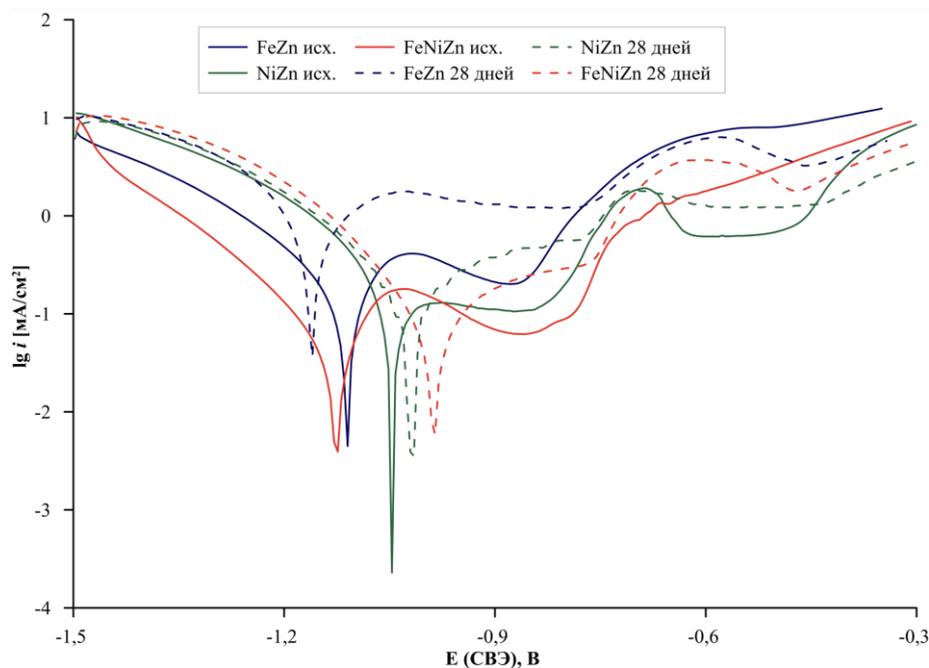


Рис. 3.26 – Поляризационные кривые покрытий FeZn, NiZn и FeNiZn толщиной 40 – 45 мкм при различном времени выдержки в 3 масс. % NaCl

На рис. 3.27 представлены плотности тока коррозии, рассчитанные по поляризационным кривым, для разного времени выдержки. Для сравнения на гистограмме также приведены значения токов коррозии диффузионных покрытий FeZn и NiZn. Для всех типов покрытий наблюдается прохождение зависимости через максимум. Ток коррозии для покрытий FeZn имеет максимум после 14 суток выдержки; для 40 покрытий NiZn экстремум наблюдается после 3 суток выдержки. Для комбинированных покрытий FeNiZn ток коррозии максимален через 3-7 дней выдержки. После 28 дней ток коррозии данных покрытий имеет минимальное значение, которое в 2 раза ниже, чем для покрытий NiZn.

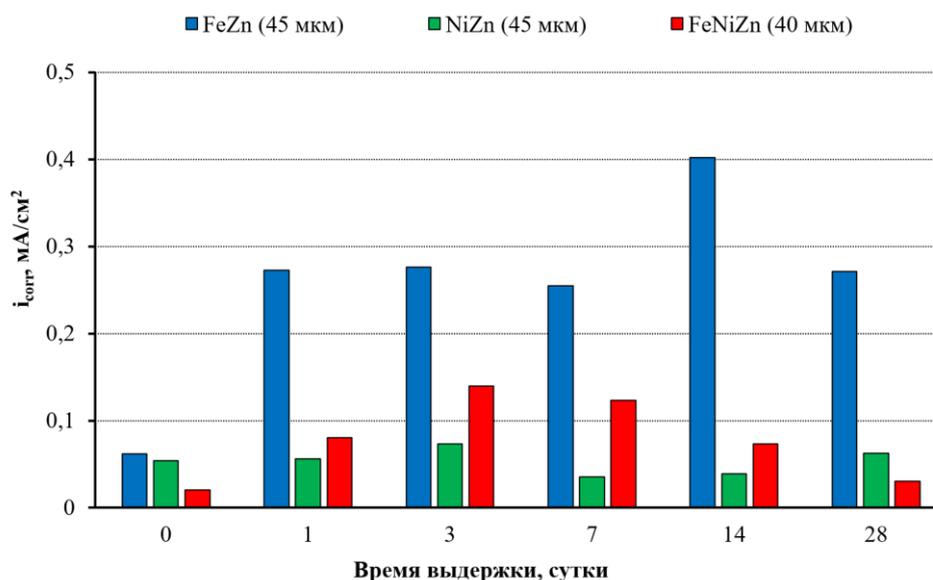


Рис. 3.27 – Зависимость плотности тока коррозии FeZn, NiZn и FeNiZn покрытий от времени выдержки

Плотность тока коррозии гальванодиффузионных покрытий FeNiZn и диффузионных покрытий NiZn в несколько раз ниже, чем у покрытий FeZn. Это может быть связано как с образующимися продуктами коррозии, так и с пассивирующим влиянием второго компонента интерметаллида – никеля. Исследуемые диффузионные и комбинированные покрытия на основе никеля имеют одинаковый фазовый состав (γ -фаза Ni_2Zn_{11}), однако наблюдается разница в величинах значений тока коррозии. Это может быть связано с разной концентрацией цинка в поверхностном слое покрытия.

3.4.5. Выводы по главе 3.4

Покрытия FeNiZn имеют различную структуру и состав по толщине покрытия; покрытие состоит из 2 фаз. Слой толщиной 34 мкм, примыкающий к подложке, представляет собой соединение FeZn с волокнистой структурой. Данное соединение лежит в концентрационном диапазоне δ -фазы состава $FeZn_{7-10}$. По-видимому, сохраняется высокая адгезия покрытия к подложке. Верхний слой покрытия толщиной 7 мкм представляет собой γ -фазу NiZn с мелкозернистой структурой.

Вероятно, при цинковании гальванического никелевого покрытия изначально происходит рост фазы NiZn. После чего происходит дальнейшая

диффузия цинка через слой фазы NiZn вплоть до железной подложки. В результате этого под слоем NiZn формируется фаза FeZn.

Скорость коррозии гальванодиффузионных FeNiZn покрытий ниже, чем у покрытий FeZn и NiZn. Электродный потенциал комбинированных FeNiZn покрытий имеет более отрицательные значения по сравнению с диффузионными покрытиями NiZn, и более положительные по сравнению с покрытиями FeZn. После 28 дней выдержки покрытия FeNiZn имеют примерно одинаковые (по сравнению с NiZn) значения электродных потенциалов через 28 дней выдержки. Плотность тока коррозии диффузионных покрытий NiZn и гальванодиффузионных комбинированных покрытий FeNiZn в 4,5 и 9 раз (соответственно) ниже, чем у покрытий FeZn. При этом через 28 дней выдержки плотность тока коррозии покрытий FeNiZn ниже ~ в 2 раза, чем у покрытий NiZn.

ВЫВОДЫ

1. Получены диффузионные интерметаллические покрытия FeZn и NiZn толщиной от 10 до 80 мкм диффузионным цинкованием в порошках цинка с наноструктурированной поверхностью частиц. Толщина покрытий и концентрация цинка возрастают при увеличении времени обработки. Покрытия FeZn состоят из δ -фазы FeZn₇₋₁₀, при этом концентрация цинка находится в интервале от 89,0 до 92,5 масс. %, а покрытия NiZn состоят из γ -фазы Ni₂Zn₁₁, с концентрацией цинка от 84,0 до 88,2 масс. %.
2. Показано, что коррозия покрытий FeZn и NiZn как в щелочных, так и в нейтральных средах сопровождается преимущественным растворением Zn из интерметаллических фаз. Морфология поверхности покрытий при этом изменяется за счет образования трещин и других дефектов, которые провоцируют появление трехмерного фронта растворения и гальванической связи между подложкой и слоями покрытий. Указанные эффекты увеличивают скорость коррозии покрытий.
3. Установлено, что продуктами выщелачивания диффузионных интерметаллических покрытий FeZn и NiZn являются твердые растворы Zn в соответствующих металлах. В нейтральном растворе NaCl основным кристаллическим продуктом коррозии покрытий FeZn и NiZn является оксид цинка. В продуктах коррозии NiZn обнаружен основной хлорид цинка, который отсутствует в продуктах коррозии покрытий FeZn. Это связано как с различиями в прекурсорах коррозионного слоя на поверхности покрытий, так и с влиянием легирующих элементов сплавов на pH приэлектродного слоя.
4. Получены гальванодиффузионные покрытия FeNiZn диффузионным цинкованием никелевых гальванических покрытий, нанесенных на стальную подложку. Покрытия обладают сложной слоистой структурой, верхний слой которой состоит из γ -фазы Ni₂Zn₁₁, а слой, примыкающий к подложке, имеет химический состав, близкий к δ -фазе состава FeZn₇₋₁₀. Скорость коррозии

гальванодиффузионных FeNiZn покрытий ниже, чем у покрытий FeZn и NiZn, а плотность тока в 9 раз ниже по сравнению с покрытиями FeZn. Покрытия FeNiZn перспективны для антикоррозионной защиты стальных изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X. G. Corrosion of zinc and zinc alloys // Corrosion: Materials. – ASM International. – 2005. – p. 402-417.
2. Тюрин А. Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: дис. ... д. хим. наук: 02.00.04 / Тюрин Александр Георгиевич. – ЧелГУ, 2007. – 497 с.
3. Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions // Houston: NACE International. – 1974. – 644 p.
4. Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M.S., Cole I.S. Corrosion of Zinc as a Function of pH // Corrosion – 2012. – V.68. – P. 1-9.
5. Graedel T. E. Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere // Journal of the Electrochemical Society. – 1989. – Т. 136. – №. 4. – p. 193.
6. Conway B. E., Kannangara D. C. W. Zinc oxidation and redeposition processes in aqueous alkali and carbonate solutions: II. Distinction between dissolution and oxide film formation processes // Journal of the Electrochemical Society. – 1987. – Т. 134. – №. 4. – p. 906.
7. Macías A., Andrade C. Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions: Part 1: Electrochemical results // British Corrosion Journal. – 1987. – Т. 22. – №. 2. – p. 113-118.
8. Macías A., Andrade C. Corrosion of galvanized steel reinforcements in alkaline solutions: Part 2: SEM study and identification of corrosion products // British Corrosion Journal. – 1987. – Т. 22. – №. 2. – p. 119-130.
9. Wang T. et al. An electrochemical activation strategy boosted alkaline Zinc-ion battery with Ultra-high energy density // Journal of Colloid and Interface Science. – 2022. – Т. 615. – p. 293-301.
10. Mokaddem M., Volovitch P., Ogle K. The anodic dissolution of zinc and zinc alloys in alkaline solution. I. Oxide formation on electrogalvanized steel // Electrochimica Acta. – 2010. – V.55. – p. 7867-7875.

11. Mainar A. R., Leonet O., Bengoechea M. Alkaline aqueous electrolytes for secondary zinc–air batteries: an overview // *International journal of energy research*. – 2016. – V. 40. – N. 8. – p. 1032-1049.
12. McKubre M. C. H., Macdonald D. D. The Dissolution and Passivation of Zinc in Concentrated Aqueous Hydroxide // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1981. – V. 128. – N. 3. – p. 524 -530.
13. Протасова И. В., Недобежкина Л. А. Особенности растворения цинка при анодной поляризации в растворах гидроксида натрия // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2016. – Т. 18. – № 1. – с. 91-101.
14. Mouanga M., Berçot P., Rauch J. Y. Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization // *Corrosion Science*. – 2010. – Т. 52. – №. 12. – p. 3984-3992.
15. Dirkse T. P., Hampson N. A. The Zn (II)/Zn exchange reaction in KOH solution. Part II: Exchange current density measurements using the double-impulse method // *Electrochimica Acta*. – 1972. – Т. 17. – №. 3. – p. 383-386.
16. Dirkse, T P. The behaviour of the zinc electrode in alkaline solutions // *J Electrochem. SoC*. – 1978. – V. 125ю – p. 1591-1594.
17. Davydov A. D., Zhukova T. B., Engel'gardt G. R. Concentration changes in the solution layer next to the anode, and the maximum currents of electrochemical zinc dissolution in alkalies // *Soviet electrochemistry*. – 1990. – Т. 26. – №. 9. – p. 1088-1091.
18. Drury J. S., Hampson N. A., Marshall A. The anodic behaviour of zinc in silicate-containing alkaline solutions // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1974. – Т. 50. – №. 2. – p. 292-294.
19. Korobov V. I., Petrenko L. V., Poltavets V. V. Effect of phase composition on the anodic dissolution and passivation of zinc-based alloys // *Universal Journal of Chemistry*. – 2014. – Т. 2. – №. 5. – p. 76-85.
20. Андрухив А. И. и др. Влияние промежуточных соединений цинка, образующихся при его анодном растворении, на показатели электродных

- процессов и свойства цинканных растворов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2011. – №. 5-1. – с. 97-104.
21. Odnevall Wallinder I., Leygraf C. A critical review on corrosion and runoff from zinc and zinc-based alloys in atmospheric environments // Corrosion. – 2017. – Т. 73. – №. 9. – p. 1060-1077.
22. Зиневич А. М., Сергеева Е. И., Михайловский Ю. Н., Серафимович В. Б. О кинетике коррозии железа и цинка во влажной среде // Защита металлов. – 1970. – №4. – с. 333-336.
23. Гладких Ю. П., Михайловский Ю. Н., Шувахина Л. А., Назарова Р. И. Электрохимическая кинетика саморастворения цинка и железа под тонкими пленками электролитов // Защита металлов. – 1970. – №5. – с. 505-509.
24. Михайловский Ю. Н., Стрекалов П. В. Кинетика начальных стадий окисления цинка в среде кислорода и влажного воздуха // Защита металлов. – 1972. – Т. 8. – №2. – с. 146-151.
25. Стрекалов П. В., Агафонов В. В., Михайловский Ю. Н. Влияние температуры на адсорбцию влаги и скорость коррозии цинка в атмосферных условиях // Защита металлов. – 1972. – Т. 8. – №2. – с. 577-579.
26. Бестек Т. и др. Атмосферная коррозия металлических систем. V. Идентификация химических соединений, входящих в состав продуктов коррозии цинка // Защита металлов. – 1983. – Т. 10. – №5. – с. 750-753
27. Keddam M. et al. The influence of a thin electrolyte layer on the corrosion process of zinc in chloride-containing solutions // Corrosion science. – 1992. – Т. 33. – №. 8. – p. 1243-1252.
28. Odnevall I., Leygraf C. Formation of $\text{NaZn}_4\text{Cl}(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in a marine atmosphere // Corrosion science. – 1993. – Т. 34. – №. 8. – p. 1213-1229.
29. Quintana P. et al. Study of the composition and morphology of initial stages of corrosion products formed on Zn plates exposed to the atmosphere of southeast Mexico // Applied surface science. – 1996. – Т. 99. – №. 4. – p. 325-334.

30. Falk T., Svensson J. E., Johansson L. G. The influence of CO₂ and NaCl on the atmospheric corrosion of zinc: a laboratory study // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – T. 145. – №. 9. – p. 2993.
31. Zhu F. et al. Formation of corrosion products on open and confined zinc surfaces exposed to periodic wet/dry conditions // *Corrosion*. – 2000. – T. 56. – №. 12. – p. 1256-1265.
32. Qu Q. et al. Effects of NaCl and SO₂ on the initial atmospheric corrosion of zinc // *Corrosion Science*. – 2002. – T. 44. – №. 12. – p. 2789-2803.
33. Rodríguez J. J. S., Hernandez F. J. S., Gonzalez J. E. G. The effect of environmental and meteorological variables on atmospheric corrosion of carbon steel, copper, zinc and aluminium in a limited geographic zone with different types of environment // *Corrosion Science*. – 2003. – T. 45. – №. 4. – p. 799-815.
34. Qu Q. et al. Effects of NaCl and NH₄Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc // *Corrosion science*. – 2005. – T. 47. – №. 11. – p. 2832-2840.
35. Morales J. et al. Atmospheric corrosion in subtropical areas: XRD and electrochemical study of zinc atmospheric corrosion products in the province of Santa Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) // *Corrosion Science*. – 2006. – T. 48. – №. 2. – p. 361-371.
36. De la Fuente D., Castano J. G., Morcillo M. Long-term atmospheric corrosion of zinc // *Corrosion Science*. – 2007. – T. 49. – №. 3. – p. 1420-1436.
37. Veleva, L., Acosta M., Meraz E. Atmospheric corrosion of zinc induced by runoff // *Corrosion Science*. – 2009. – V. 51. – p. 2055-2062.
38. Persson D., Thierry D., Karlsson O. Corrosion and corrosion products of hot dipped galvanized steel during long term atmospheric exposure at different sites worldwide // *Corrosion Science*. – 2017. – T. 126. – p. 152-165.
39. Lindström R., Svensson J. E., Johansson L. G. The atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl the influence of carbon dioxide and temperature // *Journal of the Electrochemical society*. – 2000. – T. 147. – №. 5. – p. 1751-1757.
40. Hosking N. C. et al. Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel // *Corrosion science*. – 2007. – T. 49. – №. 9. – p. 3669-3695.

41. Graedel T. E. Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere // Journal of the Electrochemical Society. – 1989. – T. 136. – №. 4. – p. 193-203.
42. Liu Y., Li H., Li Z. EIS investigation and structural characterization of different hot-dipped zinc-based coatings in 3.5% NaCl solution // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – T. 8. – p. 7753-7767.
43. Azevedo M. S. et al. Corrosion mechanisms of Zn (Mg, Al) coated steel in accelerated tests and natural exposure: 1. The role of electrolyte composition in the nature of corrosion products and relative corrosion rate // Corrosion Science. – 2015. – T. 90. – p. 472-481.
44. Azmat N. S. et al. Corrosion of Zn under acidified marine droplets // Corrosion Science. – 2011. – T. 53. – №. 4. – p. 1604-1615.
45. Bernard M. C., Hugot-Le Goff A., Phillips N. In Situ Raman Study of the Corrosion of Zinc-Coated Steel in the Presence of Chloride: I. Characterization and Stability of Zinc Corrosion Products // Journal of The Electrochemical Society. – 1995. – T. 142. – №. 7. – p. 2162.
46. Yoo J. D. et al. The effect of an artificially synthesized simonkolleite layer on the corrosion of electrogalvanized steel // Corrosion science. – 2013. – T. 70. – p. 1-10.
47. Yoo J. D., Ogle K., Volovitch P. The effect of synthetic zinc corrosion products on corrosion of electrogalvanized steel: I. Cathodic reactivity under zinc corrosion products // Corrosion science. – 2014. – T. 81. – p. 11-20.
48. Yoo J. D., Ogle K., Volovitch P. The effect of synthetic zinc corrosion products on corrosion of electrogalvanized steel. II. Zinc reactivity and galvanic coupling zinc/steel in presence of zinc corrosion products // Corrosion Science. – 2014. – T. 83. – p. 32-37.
49. Prestat M. et al. Microstructure and spatial distribution of corrosion products anodically grown on zinc in chloride solutions // Electrochemistry Communications. – 2017. – T. 81. – p. 56-60.
50. Pradhan D. et al. Fe-Zn alloy coating on galvanized (GA) steel sheet to improve product qualities // Journal of materials engineering and performance. – 2014. – T. 23. – p. 3336-3346.

51. Liu Z. et al. Influence of zinc sulfate concentration in baths on the structure, morphology and tribocorrosion properties of Fe-Zn alloy coating // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – Т. 422. – 127561.
52. Hegde A. C., Venkatakrishna K., Eliaz N. Electrodeposition of Zn–Ni, Zn–Fe and Zn–Ni–Fe alloys // *Surface and Coatings Technology*. – 2010. – Т. 205. – №. 7. – p. 2031-2041.
53. Marder A. R. The metallurgy of zinc-coated steel // *Progress in materials science*. – 2000. – Т. 45. – №. 3. – p. 191-271.
54. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справ // М.: Машиностроение. – 1997. – Т. 2. – 1024 с.
55. Massalski T. B. Phase diagrams // *ASM Metals Handbook*. – 1992. – Т. 3. – 206 p.
56. Massalski T. B. et al. (ed.). Binary alloy phase diagrams. – Metals Park, OH: American society for metals, 1986. – Т. 1. – №. 2.
57. Belin C. H. E., Belin R. C. H. 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 FeZn_{10} , a subtle deviation from the Hume–Rothery standard // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2000. – Т. 151. – №. 1. – p. 85-95.
58. Okamoto N. L. et al. Structure refinement of the d1p phase in the Fe–Zn system by single-crystal X-ray diffraction combined with scanning transmission electron microscopy // *Acta Crystallographica*. – 2014. – B70. – p. 275-282.
59. Burliaev D. V., Kozaderov O. A., Volovitch P. Zinc-nickel alloy coatings: electrodeposition kinetics, corrosion, and selective dissolution. A review // *Condensed Matter and Interphases*. – 2021. – Т. 23. – №. 1. – p. 3-15.
60. Felloni L. et al. Electrodeposition of zinc-nickel alloys from chloride solution // *Journal of applied electrochemistry*. – 1987. – Т. 17. – p. 574-582.
61. Anwar S. et al. Optimization of zinc-nickel film electrodeposition for better corrosion resistant characteristics // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2019. – Т. 97. – №. 9. – p. 2426-2439.

62. Chouchane S. et al. Microstructural analysis of low Ni content Zn alloy electrodeposited under applied magnetic field // *Surface and coatings technology*. – 2007. – T. 201. – №. 14. – p. 6212-6216.
63. Petrauskas A. et al. Studies of phase composition of Zn–Ni alloy obtained in acetate-chloride electrolyte by using XRD and potentiodynamic stripping // *Electrochimica acta*. – 2005. – T. 50. – №. 5. – p. 1189-1196.
64. Lotfi N. et al. Zinc–nickel alloy electrodeposition: characterization, properties, multilayers and composites // *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. – 2018. – T. 54. – p. 1102-1140.
65. Okamoto H. Ni-Zn (nickel-zinc) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2013. – T. 34. – p. 153-153.
66. Xiong W., Xu H., Du Y. Thermodynamic investigation of the galvanizing systems, II: Thermodynamic evaluation of the Ni–Zn system // *Calphad*. – 2011. – T. 35. – №. 3. – p. 276-283.
67. Farina S. B., Duffó G. S. Corrosion of zinc in simulated carbonated concrete pore solutions // *Electrochimica acta*. – 2007. – T. 52. – №. 16. – p. 5131-5139.
68. Short N. R., Zhou S., Dennis J. K. Electrochemical studies on the corrosion of a range of zinc alloy coated steel in alkaline solutions // *Surface and Coatings Technology*. – 1996. – V. 79. – N. 1–3. – p. 218-224.
69. V. Ooij, W. J. Sabata A., Under-Vehicle Corrosion Testing of Primed Zinc and Zinc Alloy-Coated Steels // *Corrosion*. – 1990. – V. 42. – N. 2. – p. 162–171.
70. Zhang X. G. Corrosion and electrochemistry of zinc. – Springer Science & Business Media. – 1996. – 474 p.
71. Pokorny P., Tej J., Kouril M., Evaluation of the impact of corrosion of hot-dip galvanized reinforcement on bond strength with concrete – A review // *Construction and Building Materials*. – 2017. – V. 132. – p. 271–289.
72. Lins V. d. F. C., Batista K. B., de Castro M. d. M. R. Corrosion resistance of Fe–Zn surfaces of galvanized steel revealed after coulometric stripping in acid, alkaline and saline media // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. – 2016. – V. 51. – N. 3. – p. 222–231.

73. Almeida E., Morcillo M. Lap-joint corrosion of automotive coated materials in chloride media. Part 3 — Electrogalvanized steel/galvanneal interface // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – V. 124. – N. 1 – p. 44-52.
74. Tan, Z. Q., Hansson C. M. Effect of surface condition on the initial corrosion of galvanized reinforcing steel embedded in concrete // *Corrosion Science*. – 2008. – V. 50. – N. 9. – p. 2512–2522.
75. Krauss G., Matlock D. K. Zinc-Based Steel Coating Systems: Metallurgy and Performance // *Norderstedt: Books on Demand*. – 1990. – 414 p.
76. Родина А. А., Добычина К. Е., Бондарева О. С. Изменение структуры и свойств горячецинковых покрытий с помощью диффузионного отжига // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета*. – 2020. – №. 4. – с. 25-33.
77. Natrup F., Graf W. Sherardizing: corrosion protection of steels by zinc diffusion coatings // *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. – Woodhead Publishing, 2015. – С. 737-750.
78. Galin R., Shaburova N., Zakharyevich D. Thermal diffusion galvanizing in ferriferous zinc powder // *Materials Science Forum*. – Trans Tech Publications Ltd, 2016. – Т. 870. – p. 129-134.
79. Galin R., Zakharyevich D., Rushchits S. V. Formation and structure of diffusional zinc coatings formed in nanocrystallized zinc powders // *Materials Science Forum*. – Trans Tech Publications Ltd, 2016. – Т. 870. – p. 404-408.
80. Проскуркин Е. В., Горбунов Н. С. Диффузионные цинковые покрытия // *М.: Металлургия*. – 1972. – 248 с.
81. Petrova L. G., Demina P. E., Barabanov S. I. Application of Diffusion Techniques for Formation of Zinc Coatings to Improve Corrosion Resistance of Structural Steels // *Polymer Science, Series D*. – 2017. – V. 10. – N. 2. – p. 179–184.
82. Окулов В. В. Цинкование // *Москва: Глобус*. – 2008. – 256 с.
83. Галин Р. Г. Патент №2170643 РФ, Модифицированный порошок цинка (опубл. 2001).

84. Kozaderov O. A., Koroleva O. V., Vvedenskii A. V. Kinetics of phase transformations in a binary alloy surface layer at the selective dissolution. I. Theoretical analysis // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2009. – T. 45. – p. 31-35.
85. Volovitch P. et al. Understanding corrosion via corrosion product characterization: II. Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of Zn–Al–Mg coatings on steel // *Corrosion Science*. – 2011. – T. 53. – №. 8. – p. 2437-2445.
86. Xu C. et al. A general corrosion route to nanostructured metal oxides // *Nanoscale*. – 2010. – T. 2. – №. 6. – C. 906-909.
87. Jia S. et al. Regular Fe₃O₄ octahedrons with excellent soft magnetic properties prepared by dealloying technique // *Journal of alloys and compounds*. – 2014. – T. 585. – C. 580-586.
88. Zhao B. et al. Paving the way to Fe₃O₄ nano- and microoctahedra by dealloying AlFe binary alloys // *Materials Characterization*. – 2019. – T. 156. – №. 109869.
89. Du H. et al. Pseudocapacitance of nanoporous Ni@ NiO nanoparticles on Ni foam substrate: Influence of the annealing temperature // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – T. 42. – №. 22. – p. 15236-15245.
90. Smith A. J. et al. Structure and kinetics of leaching for the formation of skeletal (raney) cobalt catalysts // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2008. – T. 47. – №. 5. – p. 1409-1415.
91. Xu C. et al. An In Situ Dealloying and Oxidation Route to Co₃O₄ Nanosheets and their Ambient-Temperature CO Oxidation Activity // *ChemCatChem*. – 2011. – T. 3. – №. 2. – p. 399-407.
92. Queiroz F. M., Costa I. Electrochemical, chemical and morphological characterization of galvannealed steel coating // *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – T. 201. – №. 16-17. – p. 7024-7035.
93. Ha H. Y. et al. Interpretation of the corrosion process of a galvannealed coating layer on dual-phase steel // *Corrosion Science*. – 2011. – T. 53. – №. 7. – p. 2430-2436.

94. Bellezze T. et al. Layer-by-layer analysis of hot-dip zinc coating by anodic dissolution in acetate bath // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Т. 206. – №. 24. – p. 5023-5027.
95. Yadav A. P. et al. Effect of Fe–Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments // *Corrosion Science*. – 2007. – Т. 49. – №. 9. – p. 3716-3731
96. Mishra R. Quantification of galvanized coating phases using the galvanostatic technique // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2008. – Т. 39. – №. 10. – p. 2275-2277.
97. Paranhos R. M. V. et al. Optimisation of electrochemical stripping of galvanized interstitial free steels // *Surface Engineering*. – 2011. – Т. 27. – №. 9. – p. 676-682
98. Kaiser H., De-alloying and dissolution induced cracking of the Zinc-iron δ -phase // *Materials and Corrosion*. – 1996. – Т. 47. – №. 1. – p. 34-41.
99. Aleikina S.M., Marshakov I.K., Fasman A.B., Vavresyuk I.V. The mechanism of self-dissolution of intermetallic compounds of the aluminum - nickel system // *Electrochem*. – 1970. – V.I. – №11. – p. 1648-1652 (in Russian).
100. Marshakov I.K., Aleikina S.M., Fasman A.B., Vavresyuk I.V. Corrosion and electrochemical behavior of alloys of the aluminum - nickel system in alkali solutions // *Chem. & Chem. Tech*. – 1969. – V. XII. – №9. – p. 1210-1213 (in Russian).
101. Zhou P. An in situ kinetic investigation of the selective dissolution mechanism of Cu alloys: дис. – Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2017.
102. Marshakov I. K. Anodic dissolution and selective corrosion of alloys // *Protection of metals*. – 2002. – Т. 38. – p. 118-123.
103. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов // Воронеж: издательство ВГУ. – 1988. – 208 с.
104. Proskurkin E. V., Gorbunov N. S., Hayler D. E. Galvanizing sherardizing and other zinc diffusion coatings // Stonehouse, Technicopy Limited, Gloucestershire. – 1972.

105. Bertolini L. et al. Behaviour of stainless steel in simulated concrete pore solution // *British Corrosion Journal*. – 1996. – V. 31. – p. 218–222.
106. Liu R. et al. Influence of carbonation on chloride-induced reinforcement corrosion in simulated concrete pore solutions // *Construction and Building Materials*. – 2014. – V. 56. – p. 16–20.
107. Ye, C.-Q. EIS analysis on chloride-induced corrosion behavior of reinforcement steel in simulated carbonated concrete pore solutions / Chen-Qing Ye et al. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2013. – V. 688. – p. 275–281.
108. Chen L., Lasia A. Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc alloy electrodes // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1991. – T. 138. – №. 11. – p. 3321.
109. Balej J. et al. Preparation and properties of Raney nickel electrodes on Ni-Zn base for H₂ and O₂ evolution from alkaline solutions Part II: Leaching (activation) of the Ni-Zn electrodeposits in concentrated KOH solutions and H₂ and O₂ overvoltage on activated Ni-Zn Raney electrodes // *Journal of applied electrochemistry*. – 1992. – T. 22. – p. 711-716.
110. Solmaz R., Kardaş G. Hydrogen evolution and corrosion performance of NiZn coatings // *Energy Conversion and Management*. – 2007. – T. 48. – №. 2. – p. 583-591.
111. Hosseini M. G., Abdolmaleki M., Ashrafpoor S. Electrocatalytic oxidation of sodium borohydride on a nanoporous Ni/Zn-Ni electrode // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2012. – T. 33. – №. 11-12. – p. 1817-1824.
112. Cai J. et al. Fabrication of three-dimensional nanoporous nickel films with tunable nanoporosity and their excellent electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction // *International journal of hydrogen energy*. – 2013. – T. 38. – №. 2. – p. 934-941.
113. Wu L. S. et al. Ni– Zn Alloy Nanosheets Arrayed on Nickel Foam as a Promising Catalyst for Electrooxidation of Hydrazine // *ChemElectroChem*. – 2017. – T. 4. – №. 8. – p. 1944-1949.

114. Feng Z. et al. In situ grown nanosheet NiZn alloy on Ni foam for high performance hydrazine electrooxidation // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Т. 304. – p. 275-281.
115. Zartsyn I. D. et al. Anomalous dissolution of nickel during the anodic oxidation of NiZn and NiZn₃ intermetallic phases // *Protection of Metals*. – 2000. – Т. 36. – p. 40-45.
116. Протасова И. В. Кинетика растворения интерметаллидных фаз NiZn и NiZn₃ в хлоридных растворах: автореферат дис. ... кандидата химических наук: 02.00.05 / Протасова Ирина Валентиновна. – ВГУ, 1997. – 23 с.
117. Palombarini G., Carbucicchio M. Phase composition and distribution of corrosion products grown on galvanised steel in contact with hot water // *Hyperfine Interactions*. – 2006. – V. 167. – p. 791–796.
118. Paulson A.J., Benjamin M. M., Ferguson J. F. Zn solubility in low carbonate solutions // *Water Research*. – 1989. – V. 23. – p. 1563–1569.
119. Бирюков А. И. и др. Коррозионная стойкость термодиффузионных цинковых покрытий в средах горячего и холодного водоснабжения // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2016. – №. 4. – с. 7-13.
120. Sagiya M., Hiraya A., Watanabe T. Electrochemical behavior of electrodeposited zinc-iron alloys in 5% NaCl solution // *Tetsu-to-Hagané*. – 1991. – Т. 77. – №. 2. – p. 244-250.
121. Sagiya M., Hiraya A. Analysis of initial oxide films formed on zinc and zinc-iron alloy coatings // *Zairyo-to-Kankyo*. – 1993. – Т. 42. – №. 11. – p. 721-727.
122. Suzuki I., Enjuzi M. The development of the corrosion resistance of an Fe-Zn alloy coating on the basis of the behaviour of the corrosion product // *Corrosion science*. – 1986. – Т. 26. – №. 5. – p. 349-355.
123. Chang J. C., Wei H. H. Electrochemical and Mössbauer studies of the corrosion behavior of electrodeposited Fe-Zn alloys on steel // *Corrosion science*. – 1990. – Т. 30. – №. 8-9. – p. 831-837.

124. Sagiya M., Hiraya A. Corrosion Behavior of Zn and Zn-Fe Alloy Electroplated Steel Sheets in Atmospheric Exposure Test // *Zairyo-to-Kankyo*. – 1996. – T. 45. – №. 7. – p. 432-438.
125. Sagiya M., Hiraya A. Corrosion behavior of Zn and Zn-Fe alloy electroplated steel sheets in modified volvo test // *Zairyo-to-Kankyo*. – 1996. – T. 45. – №. 8. – p. 473-479.
126. Bandyopadhyay N. et al. Corrosion behaviour of galvanized steel sheet // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – T. 200. – №. 14-15. – p. 4312-4319.
127. Dobias D., Pokorny P., Pernicova R. Evaluation of resistance of intermetallic Fe-Zn coating in the model environment as concrete pore solution // *Procedia Engineering*. – 2017. – T. 172. – p. 226-231.
128. Barranco V., Feliu Jr S., Feliu S. EIS study of the corrosion behaviour of zinc-based coatings on steel in quiescent 3% NaCl solution. Part 1: directly exposed coatings // *Corrosion Science*. – 2004. – T. 46. – №. 9. – p. 2203-2220.
129. Hamlaoui Y., Pedraza F., Tifouti L. Corrosion monitoring of galvanized coatings through electrochemical impedance spectroscopy // *Corrosion Science*. – 2008. – T. 50. – №. 6. – p. 1558-1566.
130. Thierry D., LeBozec N. Corrosion products formed on confined hot-dip galvanized steel in accelerated cyclic corrosion tests // *Corrosion*. – 2009. – T. 65. – №. 11. – p. 718-725.
131. Sato Y., Azumi K. Transition of the corrosion protection mechanism of iron partially covered with zinc coating // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – T. 162. – №. 10. – p. 509.
132. El-Mahdy G. A., Nishikata A., Tsuru T. Electrochemical corrosion monitoring of galvanized steel under cyclic wet-dry conditions // *Corrosion Science*. – 2000. – T. 42. – №. 1. – p. 183-194.
133. Rout T. K. et al. Mechanistic interpretation of electrochemical behaviour of galvanizing coating in saline environment // *Corrosion science*. – 2005. – T. 47. – №. 11. – p. 2841-2854.

134. Autengruber R., Luckeneder G., Hassel A. W. Corrosion of press-hardened galvanized steel // Corrosion science. – 2012. – T. 63. – p. 12-19.
135. Winiarski J. et al. The study on the corrosion mechanism of protective ternary ZnFeMo alloy coatings deposited on carbon steel in 0.5 mol·dm⁻³ NaCl solution // Corrosion Science. – 2018. – T. 138. – p. 130-141.
136. Padilla V., Alfantazi A. Corrosion performance of galvanized steel in Na₂SO₄ and NaCl solutions at subfreezing temperatures // Corrosion. – 2013. – T. 69. – №. 2. – p. 174-185.
137. Ishikawa T. et al. Influence of metal ions on the formation of artificial zinc rusts // Corrosion science. – 2004. – T. 46. – №. 2. – p. 329-342.
138. Ishikawa T. et al. Structure and composition of artificially synthesized rusts of Zn–Fe and Zn–Ti alloys // Corrosion science. – 2006. – T. 48. – №. 10. – p. 3172-3185.
139. Tanaka H. et al. Synthesis and characterization of layered zinc hydroxychlorides // Journal of Solid State Chemistry. – 2007. – T. 180. – №. 7. – p. 2061-2066.
140. Morimoto K. et al. Synthesis of Zn–Fe layered double hydroxides via an oxidation process and structural analysis of products // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – T. 228. – p. 221-225.
141. Tanaka H. et al. Role of zinc compounds on the formation, morphology, and adsorption characteristics of β-FeOOH rusts // Corrosion science. – 2010. – T. 52. – №. 9. – p. 2973-2978.
142. Beltowska-Lehman E. et al. Influence of structural factor on corrosion rate of functional Zn–Ni coatings // Crystal engineering. – 2002. – T. 5. – №. 3-4. – p. 335-345.
143. Fratesi R., Roventi G. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production // Surface and Coatings Technology. – 1996. – T. 82. – №. 1-2. – p. 158-164.
144. Giridhar J., Van Ooij W. J. Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips II: Corrosion, dezincification and sulfidation of the

- alloy coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 1992. – T. 53. – №. 1. – p. 35-47.
145. Shastry C. R., Townsend H. E. Mechanisms of cosmetic corrosion in painted zinc and zinc-alloy-coated sheet steels // *Corrosion*. – 1989. – T. 45. – №. 2. – p. 103-119.
146. Baldwin K. R., Robinson M. J., Smith C. J. E. The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings // *Corrosion science*. – 1993. – T. 35. – №. 5-8. – p. 1267-1272.
147. Ramanauskas R. et al. Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: Atmospheric and accelerated tests // *Corrosion Science*. – 1998. – T. 40. – №. 2-3. – p. 401-410.
148. Gavrilă M. et al. Corrosion behaviour of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel // *Surface and coatings technology*. – 2000. – T. 123. – №. 2-3. – p. 164-172.
149. Byk T. V., Gaevskaya T. V., Tsybul'skaya L. S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings // *Surface and coatings technology*. – 2008. – T. 202. – №. 24. – p. 5817-5823.
150. Siitari D. W., Sagiya M., Hara T. Corrosion of Ni-Zn electrodeposited alloy // *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. – 1983. – T. 23. – №. 11. – p. 959-966.
151. Stein M. et al. Dealloying studies with electrodeposited zinc-nickel alloy films // *Electrochimica acta*. – 1998. – T. 43. – №. 1-2. – p. 223-226.
152. Hagi H. et al. Corrosion process of Zn-Co, Zn-Fe and Zn-Ni alloy electroplatings // *Tetsu-to-Hagane*. – 1987. – T. 73. – №. 14. – p. 1730-1737.
153. Ivaskevicius E., Selskis A., Sudavicius A., Ramanauskas R. Dealloying of electrodeposited zinc nickel alloy coatings // *Chemija*. – 2001. – №12. – p. 204–209.

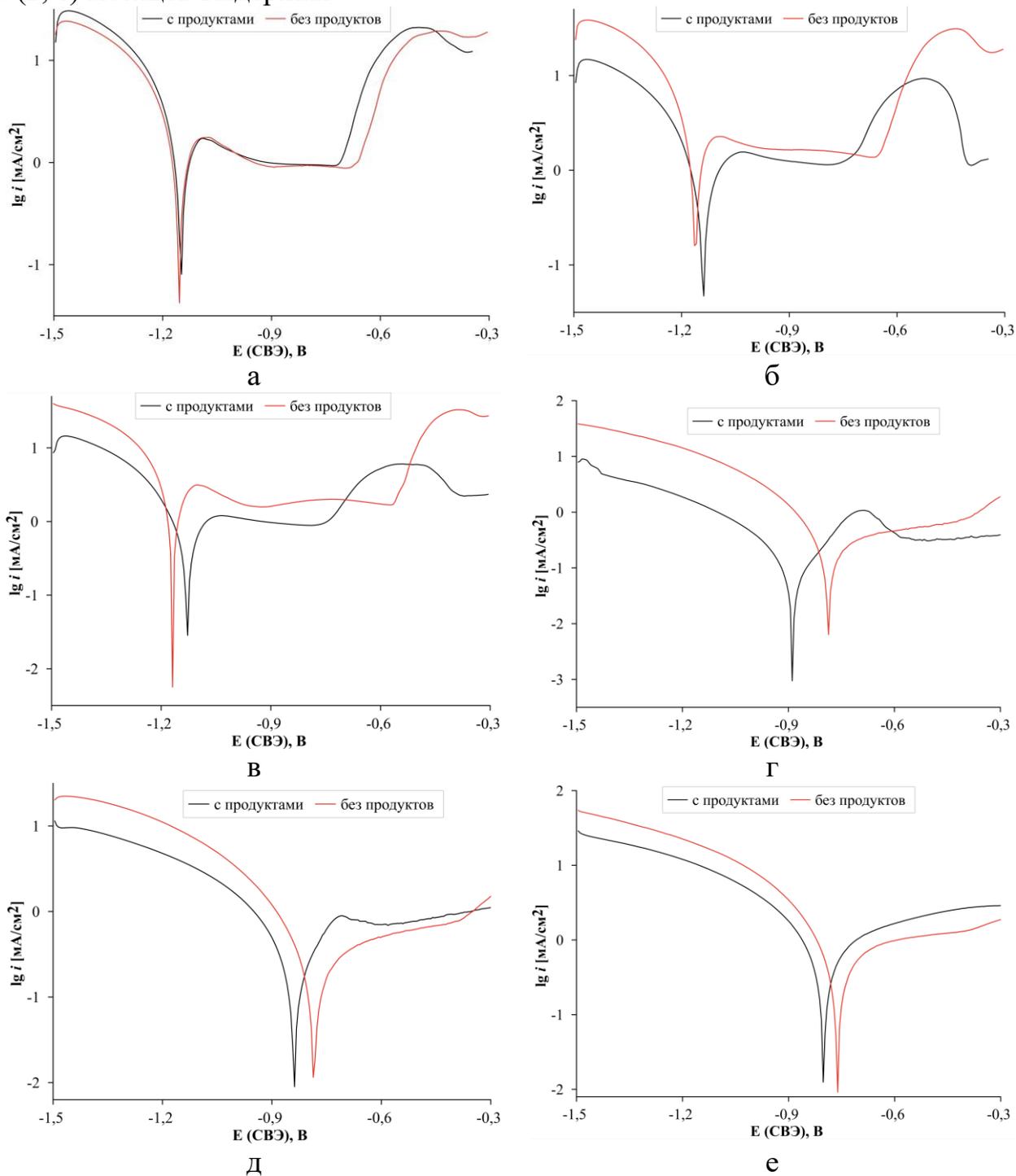
154. Baldwin K. R., Robinson M. J., Smith C. J. E. Galvanic corrosion behaviour of electrodeposited Zn–Ni coatings coupled with steel // *British Corrosion Journal*. – 1994. – Т. 29. – №. 4. – p. 299-304.
155. Sriraman K. R. et al. Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni Zn and Cd coatings // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Т. 105. – p. 314-323.
156. Mosavat S. H., Shariat M. H., Bahrololoom M. E. Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn–Ni alloy coatings // *Corrosion Science*. – 2012. – Т. 59. – p. 81-87.
157. Kwon M. et al. Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni alloy coatings // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Т. 288. – p. 163-170.
158. Ramanauskas R. et al. Effect of corrosion products on the atmospheric corrosion of electrodeposited zinc and zinc alloy coatings // *Corrosion*. – 2000. – Т. 56. – №. 6. – p. 588-596.
159. Kawafuku J. et al. Properties of zinc alloy coated steel sheets obtained by continuous vapor deposition pilot-line. – SAE Technical Paper, 1991. – №. 912272.
160. Tanaka H. et al. Simulating study of atmospheric corrosion of Zn–Ni alloy coating on steels in marine zone: Structure and properties of artificially synthesized Ni (II)-doped zinc hydroxychloride rust particles // *Advanced Powder Technology*. – 2015. – Т. 26. – №. 2. – p. 612-617.
161. ГОСТ 4543–2016.Metalloпродукция из конструкционной легированной стали. Технические условия: межгосударственный стандарт. – Введ. 01.10.2017. – М.: ФГУП Стандартинформ, 2017. – 49 с.
162. ГОСТ 492–2006. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки. – Введ. 01.01.2008. – М.: ФГУП Стандартинформ, 2011. – 14 с.
163. McCafferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method // *Corrosion science*. – 2005. – Т. 47. – №. 12. – p. 3202-3215.

164. Zimmermann D., Munoz A. G., Schultze J. W. Microscopic local elements in the phosphating process // *Electrochimica acta*. – 2003. – Т. 48. – №. 20-22. – p. 3267-3277.
165. Gordeeva A. et al. Layered zinc hydroxide dihydrate, $Zn_5(OH)_{10} \cdot 2H_2O$, from hydrothermal conversion of ϵ - $Zn(OH)_2$ at gigapascal pressures and its transformation to nanocrystalline ZnO // *ACS omega*. – 2020. – Т. 5. – №. 28. – p. 17617-17627.
166. Hennings E., Schmidt H., Voigt W. Crystal structures of $ZnCl_2 \cdot 2,5H_2O$, $ZnCl_2 \cdot 3H_2O$ and $ZnCl_2 \cdot 4,5H_2O$ // *Acta Crystallographica*. – 2014. – E. 70. – p. 515-519.
167. Srivastava O. K., Secco E. A. Studies on metal hydroxy compounds. II. Infrared spectra of zinc derivatives ϵ - $Zn(OH)_2$, β - $ZnOHCl$, $ZnOHF$, $Zn_5(OH)_8Cl_2$, and $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1967. – Т. 45. – №. 6. – p. 585-588.
168. Biryukov A. I. et al. Corrosion of diffusion zinc coatings in sodium chloride solutions // *Chimica Techno Acta*. – 2022. – Т. 9. – №. 4. – № 20229421.
169. Chastain J., King Jr R. C. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy // Perkin-Elmer Corporation. – 1992. – Т. 40. – 221 p.
170. Нефедов В. И. Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений: Справочник. – Химия. – 1984. – 255 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А - Поляризационные кривые покрытий FeZn и NiZn после длительной выдержки

Рисунок А.1 – Поляризационные кривые покрытий FeZn (а – в) и NiZn (г – е) толщиной 40 мкм до и после очистки продуктов коррозии после 2 (а, г), 3 (б, д) и 6 (в, е) месяцев выдержки



Приложение Б – Разложение фотоэлектронных спектров элементов в продуктах коррозии покрытий FeZn

Рисунок Б.1 – Разложение фотоэлектронного спектра Fe2p в продуктах коррозии FeZn при различном времени выдержки: а – 2 месяца; б – 3 месяца; в – 6 месяцев

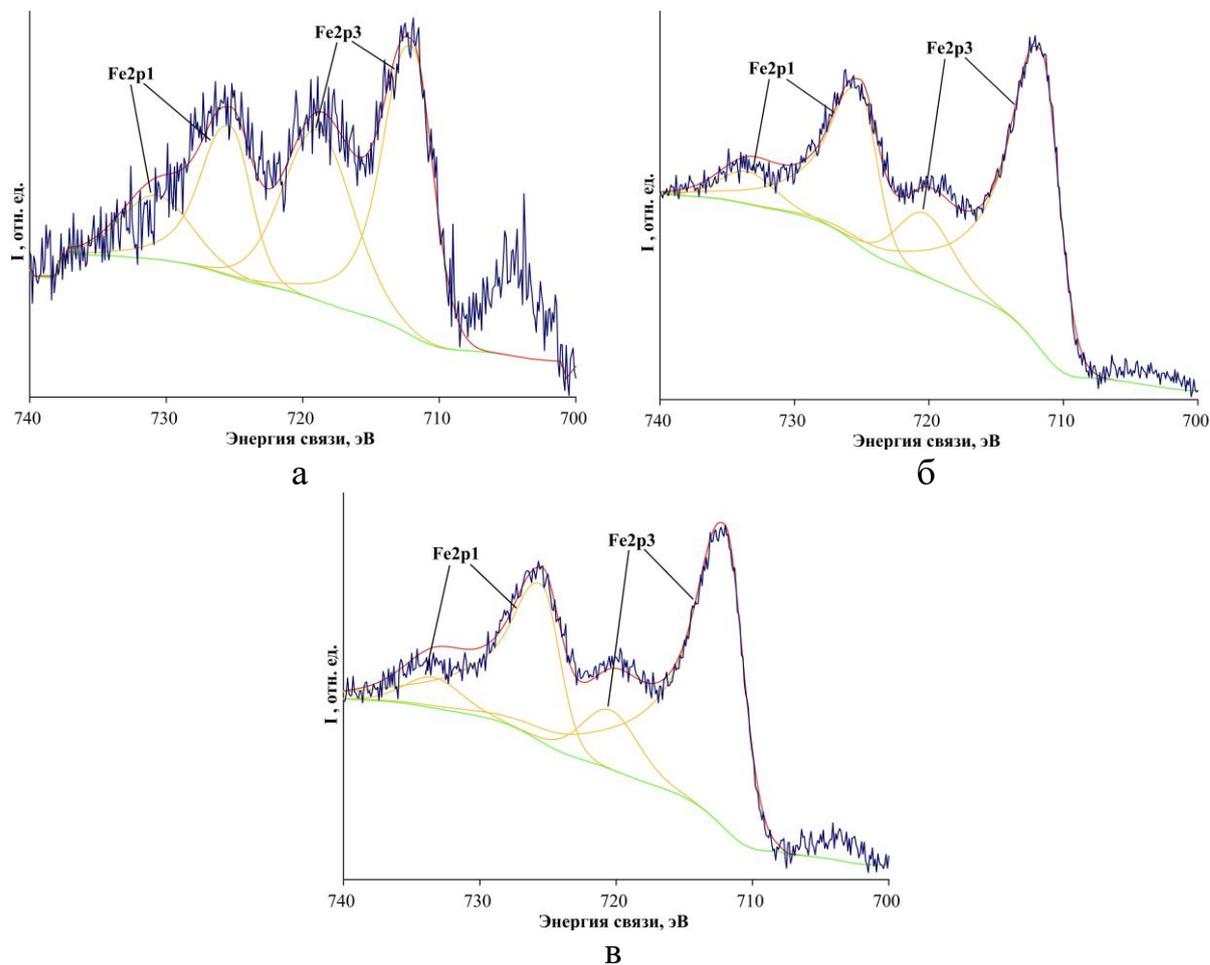


Рисунок Б.2 – Разложение фотоэлектронного спектра Zn2p в продуктах коррозии FeZn при различном времени выдержки: а – 1 месяц; б – 2 месяца; в – 3 месяца; г – 6 месяцев

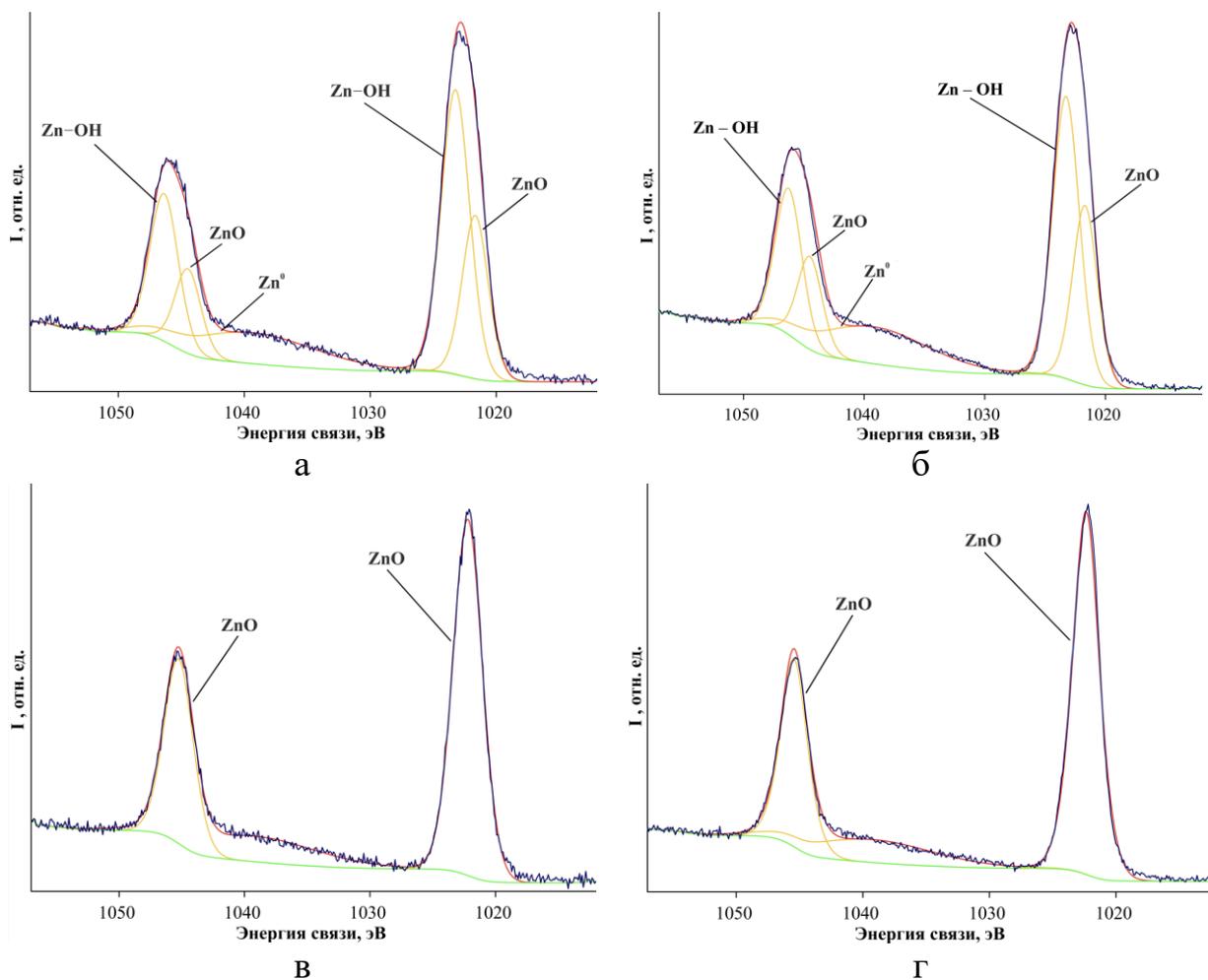


Рисунок Б.3 – Разложение фотоэлектронного спектра O1s в продуктах коррозии FeZn при различном времени выдержки: а – 1 месяц; б – 2 месяца; в – 3 месяца; г – 6 месяцев

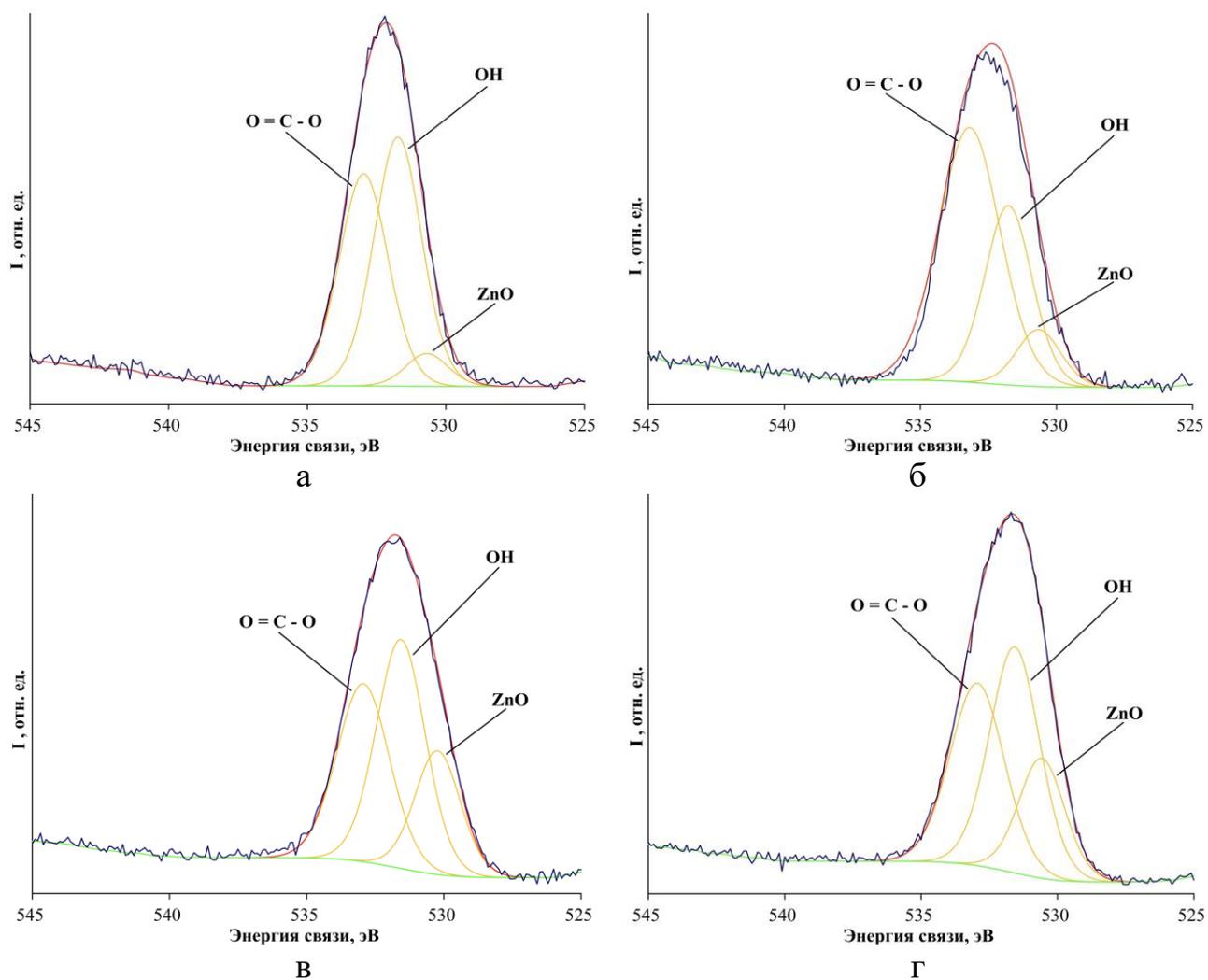


Рисунок Б.4 – Разложение фотоэлектронного спектра Cl2p в продуктах коррозии FeZn при различном времени выдержки: а – 1 месяц; б – 2 месяца; в – 3 месяца; г – 6 месяцев

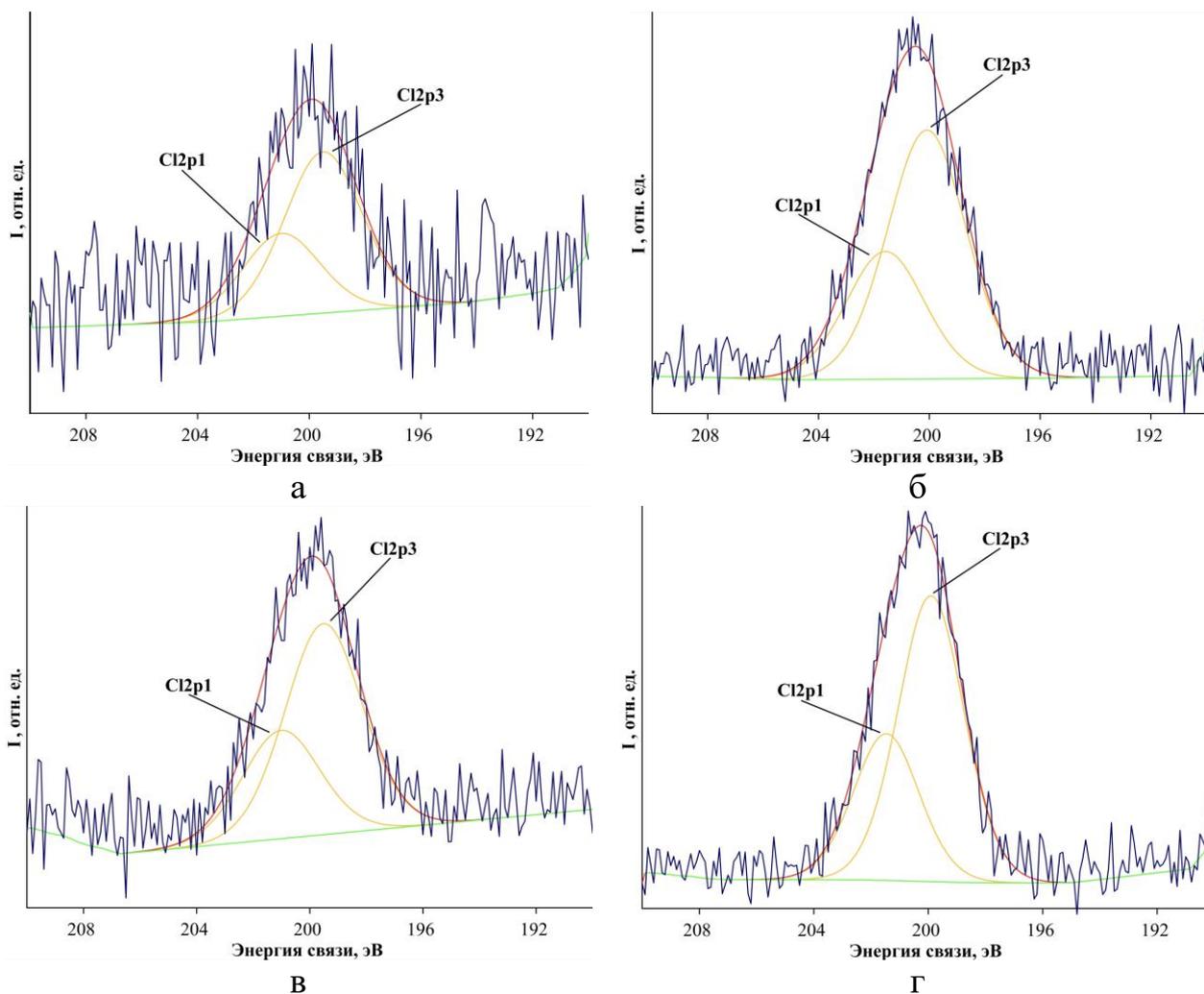
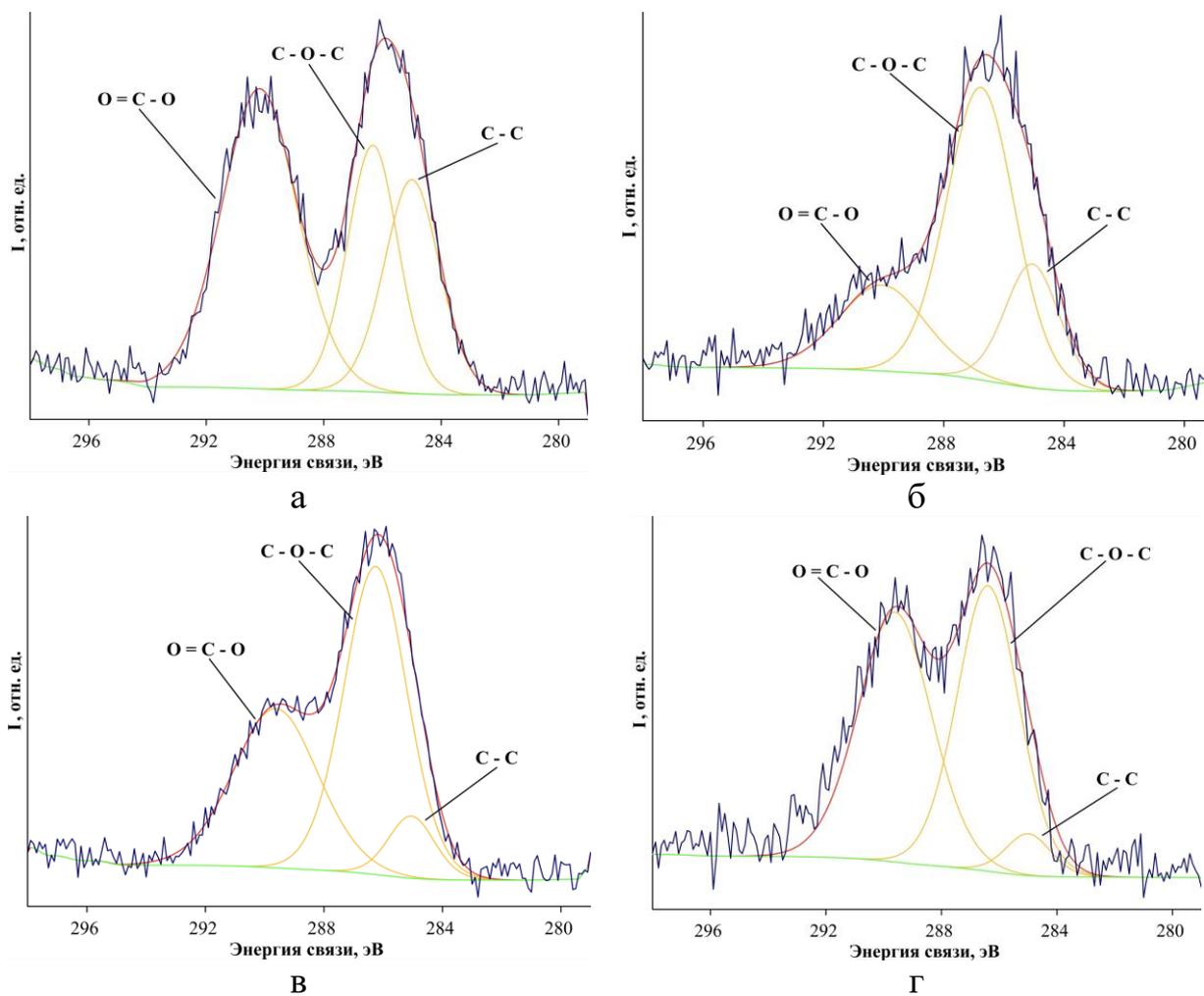
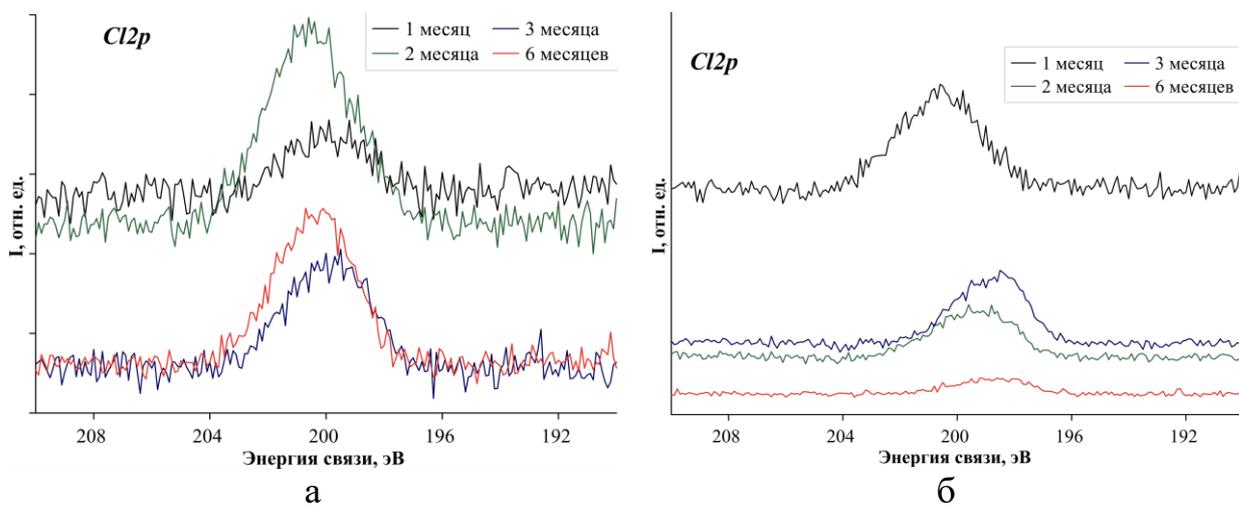


Рисунок Б.5 – Разложение фотоэлектронного спектра C1s в продуктах коррозии FeZn при различном времени выдержки: а – 1 месяц; б – 2 месяца; в – 3 месяца; г – 6 месяцев



Приложение В – РФЭ спектры $Cl2p$ в продуктах коррозии покрытий

Рисунок В.1 – РФЭ спектры элементов в продуктах коррозии покрытий FeZn (а) и NiZn (б) при различном времени выдержки в 3 масс. % NaCl



Приложение Г – Разложение фотоэлектронных спектров элементов в продуктах коррозии покрытий NiZn

Рисунок Г.1 – Разложение фотоэлектронного спектра Ni2p в продуктах коррозии NiZn при различном времени выдержки: а – 2 месяца; б – 3 месяца; в – 6 месяцев

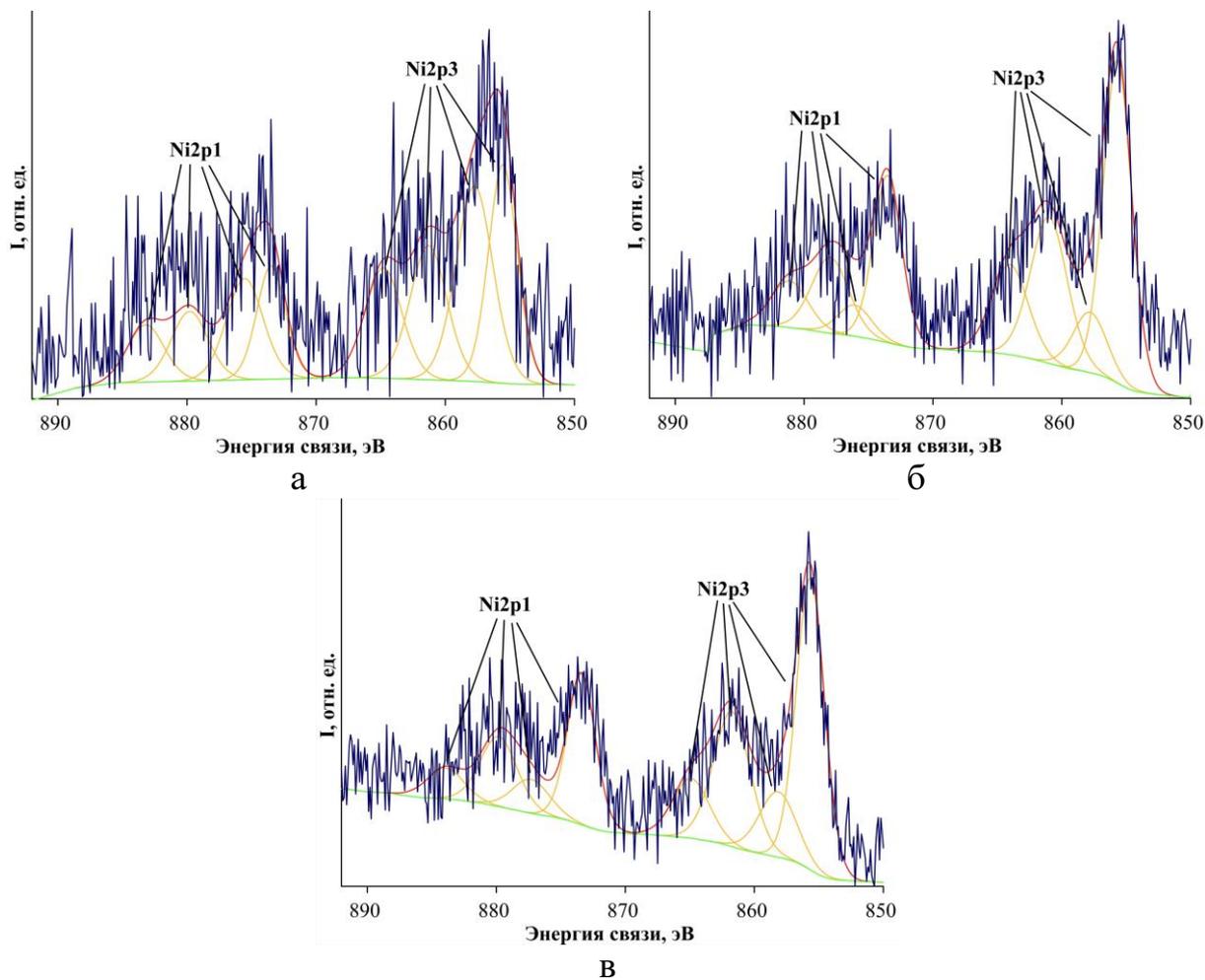


Рисунок Г.2 – Разложение фотоэлектронного спектра Zn2p в продуктах коррозии NiZn при различном времени выдержки: а – 1 месяц; б – 2 месяца; в – 3 месяца; г – 6 месяцев

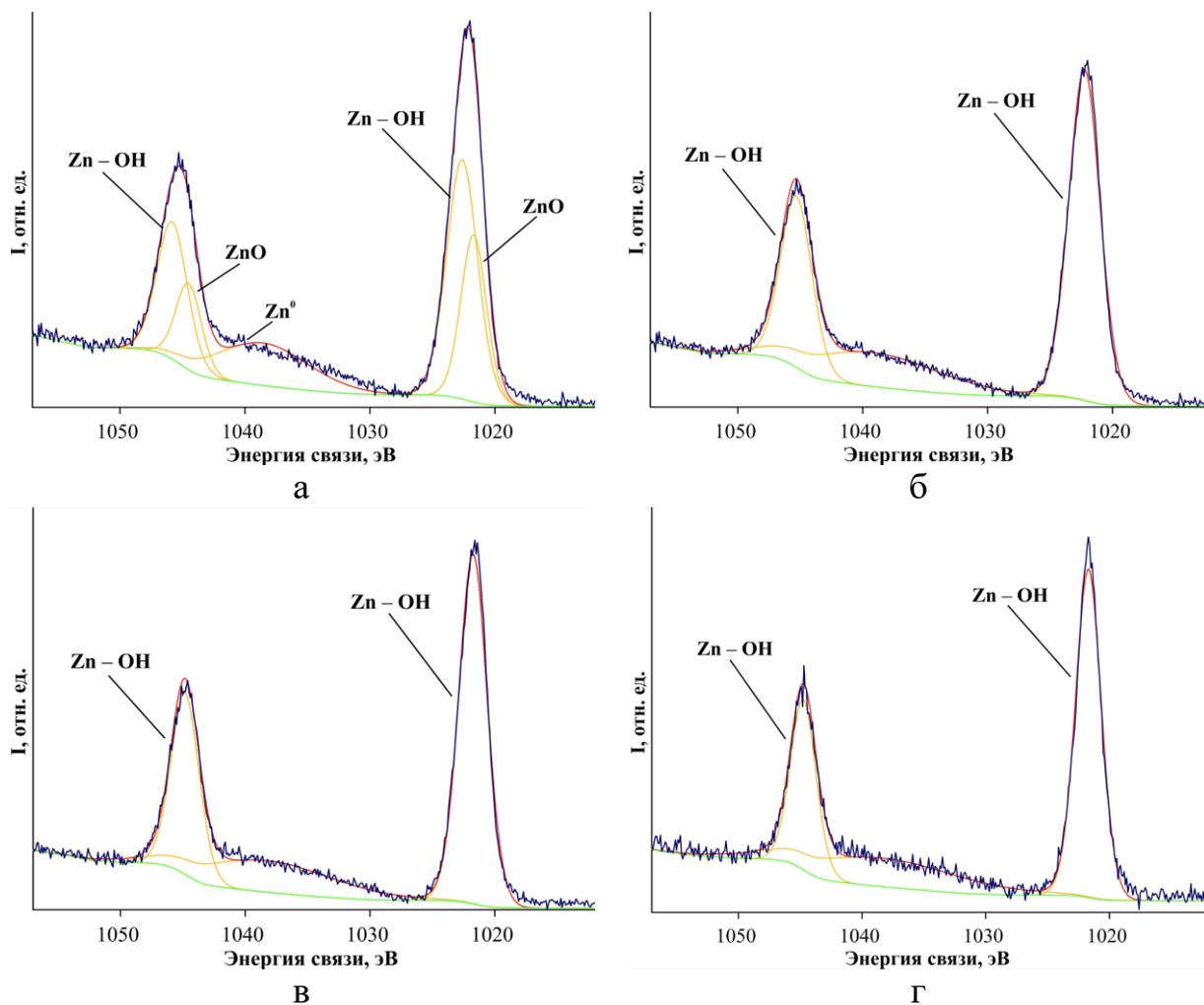


Рисунок Г.3 – Разложение фотоэлектронного спектра O1s в продуктах коррозии NiZn при различном времени выдержки: а – 1 месяц; б – 2 месяца; в – 3 месяца; г – 6 месяцев

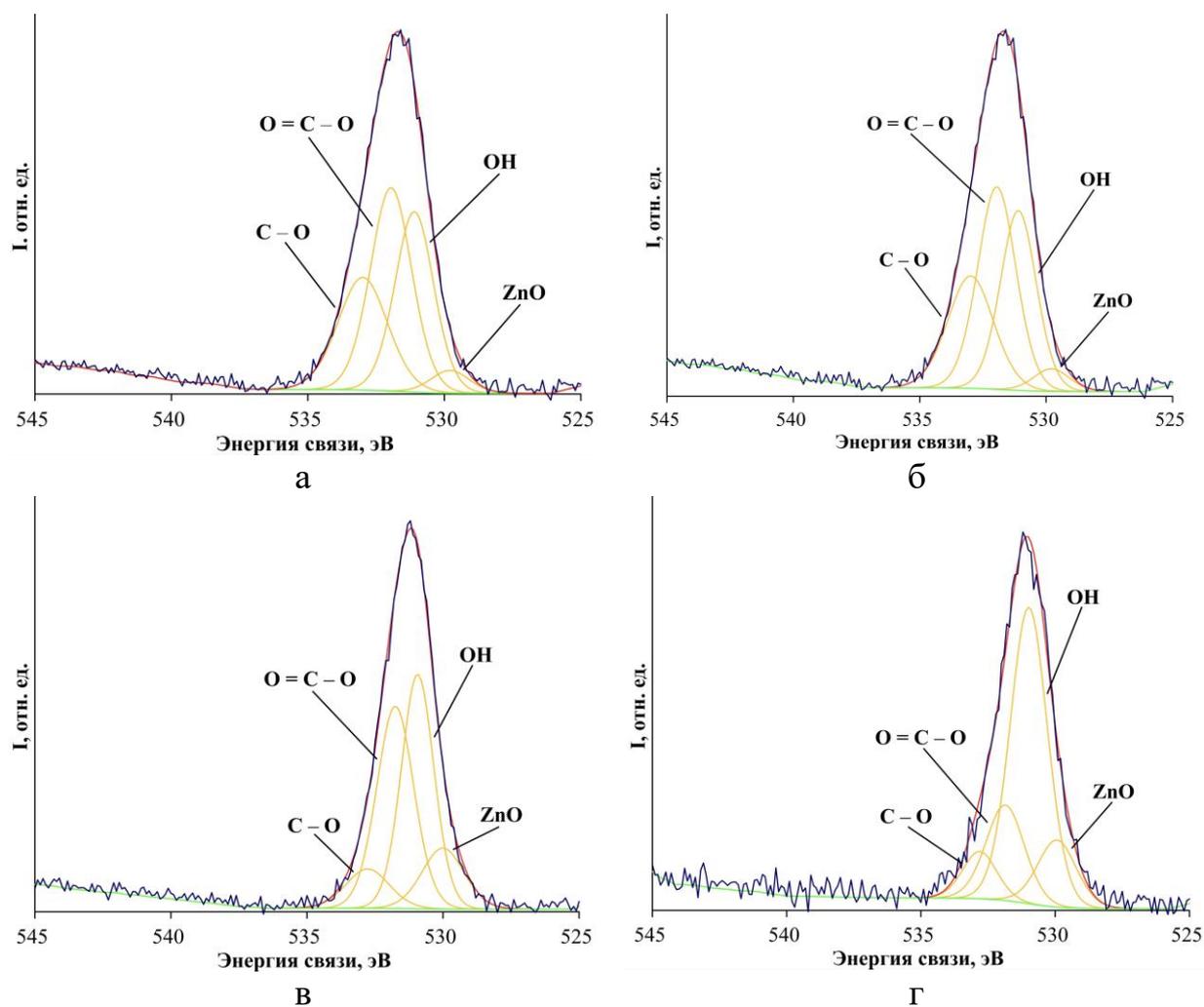


Рисунок Г.4 – Разложение фотоэлектронного спектра Cl2p в продуктах коррозии NiZn при различном времени выдержки: а – 1 месяц; б – 2 месяца; в – 3 месяца; г – 6 месяцев

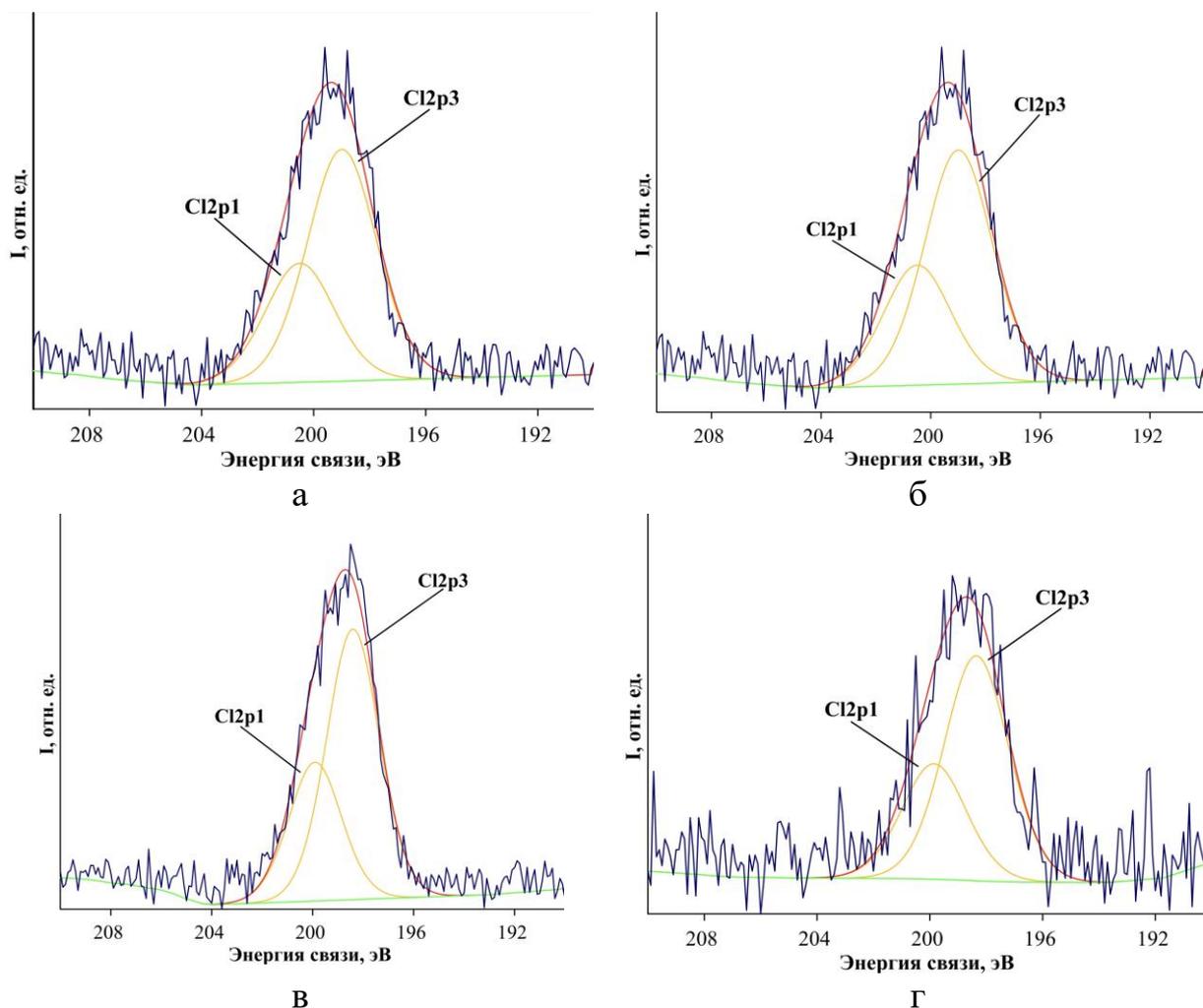


Рисунок Г.5 – Разложение фотоэлектронного спектра C1s в продуктах коррозии NiZn при различном времени выдержки: а – 1 месяц; б – 2 месяца; в – 3 месяца; г – 6 месяцев

