

Научная статья
УДК 621.357.9
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.028

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Даниил Вадимович Зиневич¹, Анатолий Михайлович Кузей²

^{1,2}Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

¹ZinevitchDaniil@yandex.by

²anatkuzei@gmail.com

Аннотация

Методами рентгенофазового анализа, электронной сканирующей микроскопии изучены структурно фазовые превращения при получении слоистых композиционных материалов на основе системы электрохимический сплав цинк-никель — оксид-полимер. Показано, что термическая обработка слоистого покрытия сопровождается изменением фазового состава и структуры электрохимического сплава, взаимодействием оксидного и полимерного слоев, что приводит к увеличению коррозионной стойкости покрытия.

Ключевые слова:

цинк-никель, электроосаждение, композиционные слоистые покрытия, коррозионная стойкость

Для цитирования:

Зиневич Д. В., Кузей А. М. Получение композиционных антикоррозионных покрытий на основе цинк-никелевого сплава // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 177–181. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.028.

Original article

OBTAINING COMPOSITE ANTICORROSION COATINGS ON THE BASIS OF ZINC-NICKEL ALLOYS

Daniil V. Zinevich¹, Anatoly M. Kuzey²

^{1,2}Physico-Technical Institute of NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

¹ZinevitchDaniil@yandex.by

²anatkuzei@gmail.com

Abstract

The methods of X-ray phase analysis and electron scanning microscopy have been used to study structural and phase transformations at obtaining layered composite materials based on the system of electrochemical zinc-nickel alloy — oxide-polymer. It is shown that thermal treatment of the layered coating is accompanied by a change in the phase composition and structure of the electrochemical alloy, interaction of oxide and polymer layers, which leads to an increase in the corrosion resistance of the coating.

Keywords:

zinc-nickel, electrodeposition, composite layered coatings, corrosion resistance

For citation:

Zinevich D. V., Kuzey A. M. Obtaining composite anticorrosion coatings on the basis of zinc-nickel alloys // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 177–181. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.028.

Введение

Развитие новых отраслей промышленности и научно-технический прогресс невозможны без создания материалов, которые по своим физико-механическим и химическим свойствам превосходят традиционно применяемые. В этой связи создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) — одно из актуальных направлений современной гальванотехники [1].

В настоящее время электрохимическое цинковое с пассивацией покрытие является наиболее используемым для защиты стали от коррозии. Цинк имеет более электроотрицательный потенциал в коррозионной среде, чем железо, поэтому при небольшом повреждении цинкового покрытия сталь не будет подвергаться коррозионному разрушению из-за протекторного эффекта. Электролитические

покрытия сплавами цинка обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем чистые цинковые покрытия. Улучшаются также физико-механические свойства покрытий. Перспективным легирующим металлом является никель [2].

Цель данной работы — определение влияния термообработки на формирование слоистых композиционных материалов на основе цинк-никелевых сплавов.

Методика эксперимента

Многослойность покрытий обеспечивалась за счёт нанесения сплава цинк-никель, с формированием на сплаве оксидной плёнки хрома и сшитого полимерного слоя поливинилового спирта. Электрохимические покрытия системы Zn-Ni наносили из электролитов [3–8] на основе хлорида цинка (50 г/л), хлорида никеля (50–150 г/л), хлорида аммония (90 г/л). Составы электролитов изменяли в соотношении ионов цинка к ионам никеля от 1/1 до 1/3. Плотность тока при осаждении покрытий — 2 А/дм². Осаждение покрытий на стальных подложках диаметром 30 мм и толщиной 5 мм проводили в гальванической ванне, расстояние между электродами составляло 15 см, в качестве источника питания использовался прибор НУ310Е-2. Осаждение проводилось без нагрева и перемешивания электролита.

Формирование оксидной плёнки проводили, используя раствор состава: хромовый ангидрид — 80 г/л, азотная кислота — 8 г/л, серная кислота — 15 г/л. Продолжительность обработки при комнатной температуре в растворе — 10 с.

Нанесение полимерного слоя проводили методом окунания, используя раствор состава: ПВС марки 16/1 — 20 г/л, оксид хрома шестивалентный — 2 г/л. Продолжительность сушки при температуре 60° С в печи — 1 ч.

Коррозионную стойкость определяли в камере солевого тумана. По данной методике испытание проводят при температуре 25 °С, с высокой влажностью, содержание NaCl — 5 %. Испытание должно проводиться на образцах при условии «до появления следов белой коррозии».

Результаты исследований

При нанесении покрытий из электролита с соотношением ионов цинка к ионам никеля 1 к 1 микроструктура формируется в виде мелких глобул (рис. 1а), с увеличением концентрации ионов никеля до соотношения 1 к 3 микроструктура становится более кристаллической (рис. 1), размер зёрен почти не изменяется.

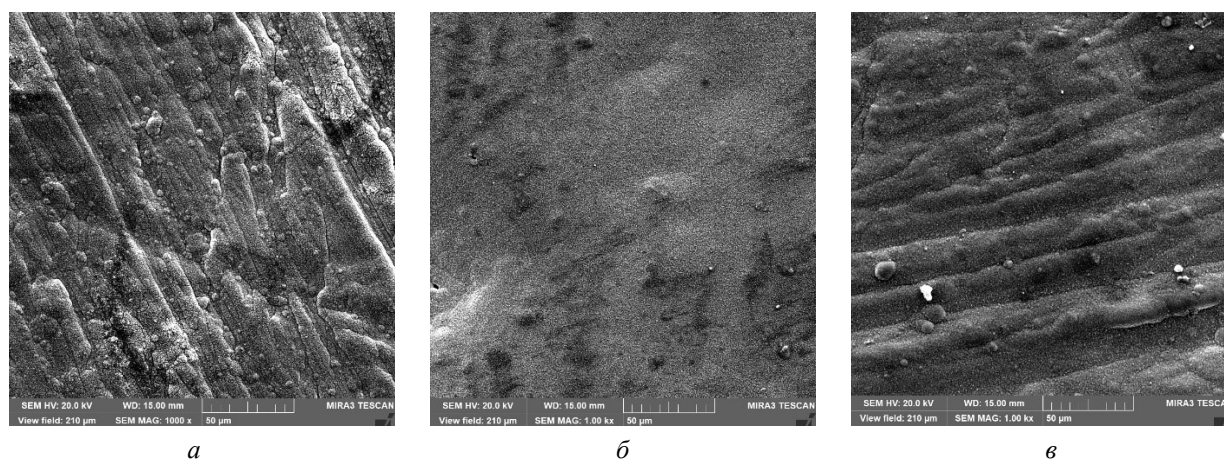


Рис. 1. Микроструктура покрытий сплава цинк-никель с добавлением с разным соотношением ионов цинка к никелю при соотношении 1/1 (а), 1/2 (б) и 1/3 (в)

Концентрация никеля в покрытиях, осаждённых из электролита 1, достигает 6,4 мас. %, цинка — 93,6 мас. %. Увеличение концентрации никеля в электролите 2 сильно влияет на изменение состава покрытия: при той же плотности тока были получены покрытия с концентрацией никеля 9,4 мас. %, цинка — 90,6 мас. %.

цинка — остальное. Это происходит из-за эффекта аномального соосаждения [7]. Влияние плотности тока на форму зерна проявляется в том, что при низких плотностях тока зёрна имеют округлую форму, а при более высоких — наблюдается тенденция к образованию кристалловидных поверхностей (по вертикали). Увеличение концентрации никеля в электролите 3 приводит к существенному изменению состава покрытия: концентрация никеля в покрытиях достигает 10,2 мас. %; цинка — 89,8 мас. %, но у покрытия изменяется морфологии поверхности (см. рис. 1).

После обработки в растворе хромирования и нанесения полимерного слоя морфология поверхности выравнивается за счёт протравливания в растворе хромирования (рис. 2). Морфология полимера представлена сшитыми тяжами (рис. 3).

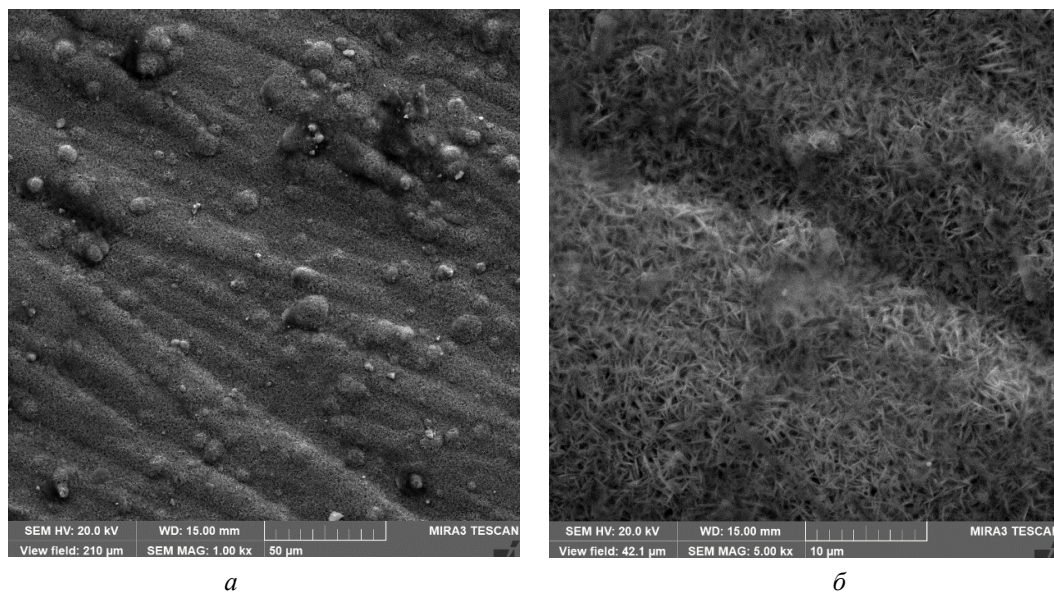


Рис. 2. Микроструктура покрытий сплава цинк-никель после обработки в растворе хромирования и нанесения ПВС при увеличении 1,0 кх (а) и 5,0 кх (б)

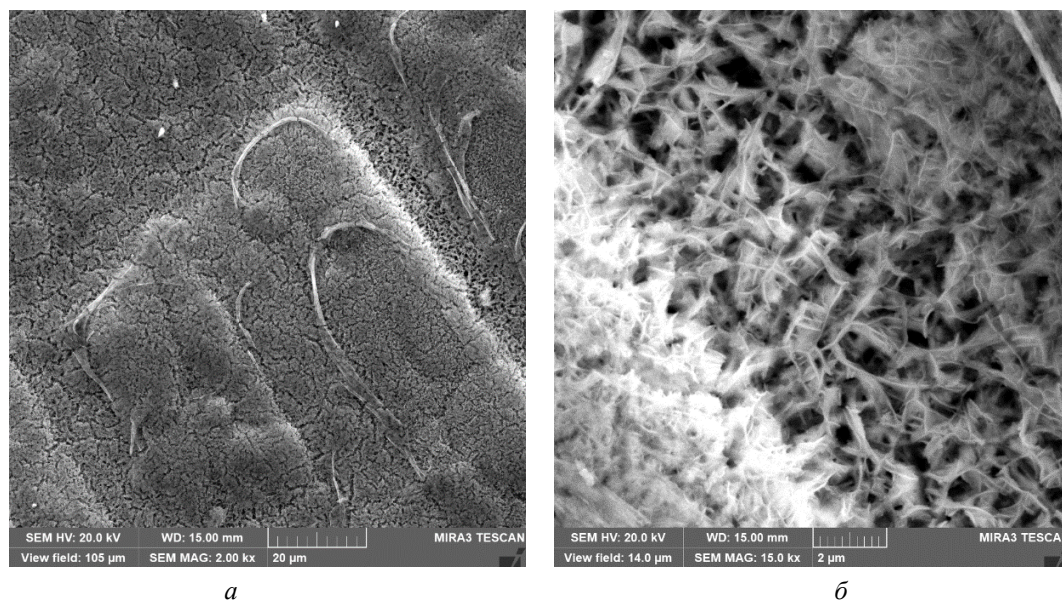


Рис. 3. Морфология покрытия с ПВС: при увеличении 2,0 кх (а) и 15,0 кх (б)

Стойкость цинк-никелевых образцов в камере солевого тумана при температуре 25 °С

Соотношение ионов цинка к ионам никеля в электролите	Исходный электролит	Хроматирование	Хроматирование и нанесение ПВС
	Количество часов в камере солевого тумана до появления белой коррозии		
	40	50	80
1/1	110	200	250
1/2	145	240	290
1/3	180	270	320

По результатам испытания в камере солевого тумана (табл.) можно сделать оценку коррозионной устойчивости многослойных покрытий. Более стойкими к коррозии являются мелкокристаллические покрытия, полученные из электролитов с высоким содержанием ионов никеля, обработанные в растворе хроматирования и покрытые полимером. Многослойные покрытия показывают результаты лучше, чем чистые металлические. Это обусловлено наличием межзерновых трещин у простых покрытий, у многослойных покрытий эти трещины закрыты и, как следствие, коррозия проходит в других местах.

Выводы

Методами рентгенофазового анализа, электронной сканирующей металлографии изучено влияние структуры покрытия на коррозионную стойкость в камере солевого тумана в покрытиях Zn-Ni. Показано, что изменение условий осаждения покрытий приводит к сильному изменению их морфологии. Выявлено, что изменение условий осаждения покрытий, в свою очередь, приводит к изменению фазового состава покрытия. Установлено, что большей коррозионной устойчивостью обладают покрытия с мелкокристаллической морфологией, имеющие в составе фазу $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$.

Список источников

1. Сайфуллин Р. С. Композиционные покрытия и материалы. М., 1977. 270 с.
2. Регламент (ЕЕС) № 1907/2006 Европейского Парламента и Совета ЕС, касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения химических веществ (REACH) // Справ.-поисков. система «Гарант». URL: <https://base.garant.ru/2571336/> (дата обращения: 12.09.2023).
3. Проскуркин Е. В., Попович В. А., Мороз А. Т. Цинкование. М., 1988. 528 с.
4. Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Бык Т. В. Формирование, структура и свойства электрохимически осаждаемых цинк-никелевых сплавов // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. 2003. Вып. 2. С. 100–110.
5. Защитные покрытия сплавом цинк-никель / Э. Баптишта [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20, № 1. С. 29–31.
6. Электроосаждение функциональных цинк-никелевых плёнок / А. А. Майзелис [и др.] // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы докладов Междунар. науч.-техн. конф. Minsk: BSTU, 2017. С. 190–193.
7. Штин С. В., Габидулин В. В., Юсупова Л. И. Исследование состава и структуры цинк-никелевых покрытий, осаждённых из слабокислого электролита на железный подслои // Вестник Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. Металлургия. 2016. Т. 16, № 4. С. 147–153.
8. Магомедова Э. А. Электроосаждение сплава цинк-никель из аминоклоридных и аминокусусных электролитов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03. Пенза, 2002. 21 с.

References

1. Sayfullin R. S. *Kompozicionnye pokrytiya i materialy* [Composite coatings and materials]. Moscow, 1977, 270 p.
2. *Reglament (EES) № 1907/2006 Evropejskogo Parlamenta i Soveta ES, kasayushchiysya pravil registracii, ocenki, sankcionirovaniya i ogranicheniya himicheskikh veshchestv (REACH)* [Amendment to the European Union chemical regulation REACH (EC) No 1907/2006 on the production and turnover of chemicals, testing products (adopted by the European Commission from December 2011)]. Available at: <https://base.garant.ru/2571336/> (accessed 12.09.2023).
3. Proskurkin E. V., Popovich V. A., Moroz A. T. *Cinkovanie* [Zinc plating]. Moscow, 1988, 528 p.
4. Gajewskaia T. V., Tsybul'skaya L. S., Byk T. V. Formirovanie, struktura i svoystva elektrokhimicheskikh osazhdaemykh cink-nikelevykh splavov [Formation, structure and properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys]. *Himicheskie problemy sozdaniya novykh materialov i tekhnologiy* [Chemical Problems of Creating New Materials and Technologies], 2003, Vol. 2, pp. 100–110. (In Russ.).
5. Baptista E., Praikshat P., Rösch M., Serov A. N. Zashchitnye pokrytiya splavom cink-nikel' [Protective coatings with zinc-nickel alloy]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti* [Galvanotechnics and surface treatment], 2012, Vol. 20, No. 1, pp. 29–31. (In Russ.).
6. Maiselis A. A., Artemenko V. M., Bayrachny B. I., Lyubimov, A. I., Proglada S. A., Kaplun A. V. Elektroosazhdenie funktsional'nykh cink-nikelevykh plyonok [Electrodeposition of functional zinc-nickel films]. *Sovremennyye elektrokhimicheskiye tekhnologii i oborudovanie: materialy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [Modern electrochemical technologies and equipment: Proceedings of the international scientific and technical conference. Minsk, BSTU, 2017, pp. 190–193.
7. Shtin S. V., Gabidulin V. V., Yusupova L. I. Issledovanie sostava i struktury cink-nikelevykh pokrytij, osazhdyonnykh iz slabokislogo elektrolita na zheleznyy podsloy [Study of the Composition and Structure of Zinc-Nickel Coatings Deposited from Weakly Acidic Electrolytes at Iron Sublayer]. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Metallurgiya* [Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy], 2016, Vol. 16, No. 4, pp. 147–153. (In Russ.).
8. Magomedova E. A. *Elektroosazhdenie splava cink-nikel' iz aminohloridnykh i aminouksusnykh elektrolitov. Avtoref. dis. kand. tekhn. nauk* [Electrodeposition of zinc-nickel alloy from amino-chloride and Aminoacetic electrolytes. PhD (Engineering) Abstract Diss.]. Penza, 2002, 22 p.

Информация об авторах

Д. В. Зиневич — аспирант;

А. М. Кузей — доктор технических наук, заведующий лабораторией физики-поверхностных явлений.

Information about the authors

D. V. Zinevich — Postgraduate Student;

A. M. Kuzey — Dr. Sc. (Engineering), Head of the Laboratory of Physics-Surface Phenomena.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.