

Закономерности структурообразования сплавов Fe-Zn, электроосажденных из сульфатного электролита

Е. В. Колесник

Украинский государственный химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, e-mail: evgen.kolesnyk@ukr.net

Методами сканирующей электронной микроскопии, профилометрии и рентгеновской дифрактометрии проведено комплексное исследование сплавов Fe-Zn, электроосажденных из сульфатного электролита на стальную подложку. При соотношении концентраций в электролите Zn:Fe = 5:80 наблюдается повышенная шероховатость поверхности электроосажденных покрытий, связанная с формированием специфических рельефных образований и наличием фазы Fe₇₅Zn₂₅ в их структуре. Показана высокая адгезионная прочность полимерных покрытий к сплавам Fe-Zn с повышенной шероховатостью.

Ключевые слова: электроосажденные сплавы, Fe-Zn, структура, фазовый состав, шероховатость.

УДК 669.15-192.017:621.357.7

ВВЕДЕНИЕ

Электроосажденные сплавы системы Fe-Zn применяются в основном в качестве коррозионно-стойких покрытий стального листа [1, 2].

Автором предложено также применение электроосажденных сплавов системы Fe-Zn в качестве подслоя перед нанесением полимерных, композиционных или других видов покрытий на стальные изделия, что обусловлено выявленной повышенной шероховатостью поверхности данных сплавов, осаждаемых из сульфатного электролита в определенном диапазоне концентраций цинка [3].

Анализ многочисленных литературных источников показал, что сплавы системы Fe-Zn, осажденные из сульфатных [4–6], хлоридных [7–9], щелочных [10–12] электролитов, изучены подробно, хотя большинство работ посвящено в основном электрохимическим аспектам получения покрытий и не всегда достаточно внимания уделяют структурным исследованиям.

Как известно, структура и фазовый состав электроосажденных покрытий, как правило, существенно отличаются от равновесных, сильно зависят от состава электролита и условий осаждения и не всегда поддаются теоретическому объяснению и прогнозированию, в связи с чем экспериментальные исследования в этой области остаются актуальными.

Кроме того, для электроосажденных сплавов Fe-Zn характерно не только отличие фазового состава от равновесной диаграммы состояния [1, 7, 13], но и так называемое аномальное соосаждение элементов [14, 15], при котором их концентрация в покрытии резко отличается от концентрации в электролите. Причем в зависимости от условий электролиза и состава электро-

лита характер соосаждения может меняться на нормальный [10, 11].

Таким образом, цель данной работы – выявление особенностей структурообразования сплавов Fe-Zn, электроосажденных из сульфатного электролита в диапазоне концентраций цинка, обуславливающих формирование повышенной шероховатости поверхности.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытия сплавами Fe-Zn толщиной 15 мкм осаждали при катодной плотности тока 10 А/дм² и температуре 55–57°C из сульфатного электролита (pH = 2–3), содержащего FeSO₄·7H₂O – 400 г/л, Al₂(SO₄)₃·18H₂O – 100 г/л и ZnSO₄·7H₂O, концентрацию которого варьировали для получения различного соотношения концентраций ионов цинка и железа в электролите – от 1:80 до 40:80 (масс.). При осаждении применяли растворимый железный анод. В качестве подложки использовали листовую низкоуглеродистую сталь марки 08 кп толщиной 0,5 мм с шероховатостью поверхности $R_a = 0,93$ мкм. Толщину покрытий определяли гравиметрическим методом.

Морфологию поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе РЭМ-106И. Шероховатость поверхности сплавов определяли на приборе Профилограф-профилометр 252. Фазовый состав устанавливали без отделения покрытий от основы методом рентгеновской дифрактометрии на модернизированном дифрактометре типа ДРОН в излучении меди. Для прецизионного выяснения концентрации твердых растворов по значениям периода решетки использовали расчетный метод Любарды [16], учитывающий упругие искажения решетки, вызываемые атомами растворенного элемента.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты профилометрии поверхности показали, что наибольшая шероховатость ($R_a = 4,5$ мкм) наблюдается в Fe-Zn покрытиях, осаждаемых из сульфатного электролита с соотношением концентраций цинка и железа 5:80, что соответствует содержанию 82% цинка в составе электроосажденных покрытий (табл. 1). Изменение концентрации цинка в электролите в ту или иную сторону приводит к резкому снижению шероховатости поверхности, что хорошо иллюстрируется характером полученных профилеграмм (рис. 1).

Сканирующая электронная микроскопия электроосажденных сплавов Fe-Zn показала (рис. 2), что причиной повышенной шероховатости является формирование специфических, не имеющих четкой огранки рельефных образований на поверхности покрытий, наиболее ярко выраженных при соотношении концентраций 5:80 (рис. 2б). При концентрации цинка 1:80 подобных образований не выявлено вообще, а структура поверхности сплава напоминает структуру чистого железа, электроосажденного из сульфатного электролита при тех же условиях электролиза [17], и отличается только несколько большими размерами кристаллов. Увеличение концентрации цинка свыше 5:80 приводит к постепенному уменьшению рельефности выявленных образований и их нивелированию относительно поверхности матрицы (рис. 2в,г). При соотношении концентрации 40:80 подобные образования уже не проявляются, так как состав покрытий соответствует практически чистому цинку с характерными крупными кристаллами (рис. 2д).

Более детальное исследование выявленных образований при различных увеличениях (рис. 2б, рис. 3) показало, что они представляют собой не отдельные кристаллы, а специфическое расположение мелких кристаллов размером до 1 мкм, образующих неравномерный микрорельеф поверхности, на фоне сравнительно гладкой мелкодисперсной матрицы. Это свидетельствует о неравномерном росте покрытий в процессе электролиза. Однако размеры, форма и взаимное расположение кристаллов матрицы и рельефных образований в пределах каждой конкретной концентрации цинка подобны и визуально отличаются незначительно, хотя можно отметить более компактное расположение кристаллов в рельефных образованиях по сравнению с матрицей. В то же время изменение концентрации цинка в электролите приводит к явному изменению формы дисперсных кристаллов – от вытянутой

неравноосной к более равноосной округлой. Таким образом, остается открытым вопрос об отличии состава кристаллов матрицы и рельефных образований, требующих применения микрорентгеноспектрального анализа.

Рентгеновский фазовый анализ Fe-Zn покрытий, полученных из электролита с соотношением концентраций цинка и железа 5:80, показал (рис. 4) наличие в их составе фаз $Fe_{75}Zn_{25}$ (решетка α -Fe), Fe_3Zn_{10} (сложная кубическая решетка типа Cu_5Zn_8), а также твердых растворов на основе цинка (η -фаза) и α -Fe (α -фаза). Согласно сравнительному анализу интенсивностей дифракционных максимумов, при этой концентрации цинка в электролите фаза $Fe_{75}Zn_{25}$ преобладает в структуре электроосажденных покрытий. Увеличение концентрации цинка до 10:80 и 20:80 приводит к уменьшению количества фазы $Fe_{75}Zn_{25}$, в основном за счет роста количества фазы Fe_3Zn_{10} , а также η -фазы. Дальнейшее повышение концентрации до 40:80 вызывает формирование однофазной структуры – η -фазы. При малых концентрациях цинка (1:80) в структуре покрытий образуется только α -фаза. Таким образом, формирование рельефных образований на поверхности электроосажденных Fe-Zn сплавов может быть связано с образованием фазы $Fe_{75}Zn_{25}$ в их структуре.

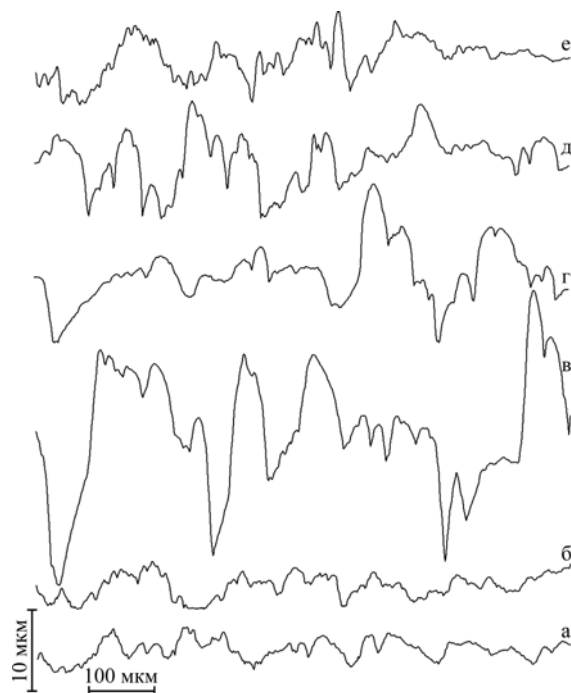
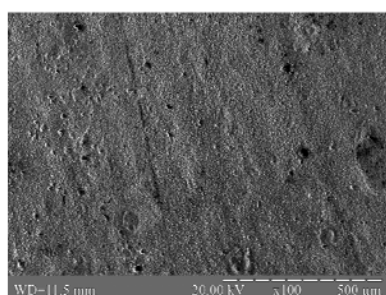
Поскольку структура Fe-Zn сплавов является многофазной, дальнейший интерес представляет исследование состава отдельных структурных составляющих, что, с учетом малого размера кристаллов, требует применения микрорентгеноспектрального анализа с высокой разрешающей способностью или аналогичного метода.

Для подтверждения предложенной автором возможности применения электроосажденных сплавов системы Fe-Zn в качестве подслоя перед нанесением полимерных, композиционных или других видов покрытий на стальные изделия [3] проведено определение адгезионной прочности полимерных покрытий к электроосажденным сплавам Fe-Zn. В качестве полимерного материала был выбран фенилон-С2 – поли(м-, п-фенилен изофталамид), так как покрытия на основе фенилона являются одними из перспективных видов антифрикционных покрытий металлоизделий, но обладают низкой адгезией к металлам [18]. Методика нанесения полимерных покрытий, подготовки образцов и проведения испытаний на отслаивание подробно описана в работе [19].

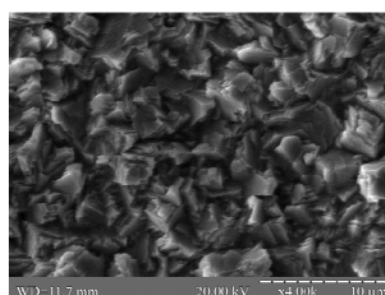
Для сплавов Fe-Zn, полученных из электролита с соотношением концентраций цинка и железа 5:80, в отличие от других концентраций, наблюдается когезионный характер разрушения соединения [19], то есть разрушение происходит по

Таблица 1. Шероховатость (в мкм) поверхности электроосажденных сплавов Fe-Zn

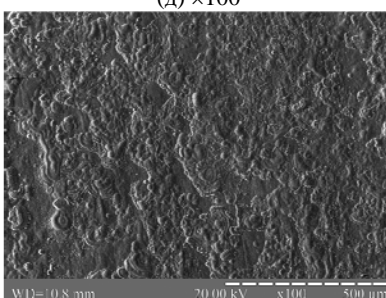
Соотношение концентраций Zn:Fe в электролите (масс.)	1:80	5:80	10:80	20:80	40:80
Содержание цинка в покрытии, % (масс.)	9,9	82,0	90,3	92,9	99,8
Шероховатость R_a	1,02	4,50	1,76	1,69	1,67
Шероховатость R_z	5,58	36,36	18,23	13,37	10,63

**Рис. 1.** Профилограммы поверхности сплавов Fe-Zn, электроосажденных из электролитов с соотношением концентраций Zn:Fe (масс.): а – подложка; б – 1:80; в – 5:80; г – 10:80; д – 20:80; е – 40:80.

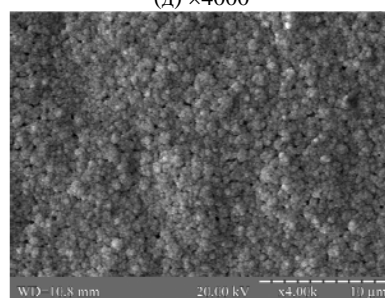
(а) ×100



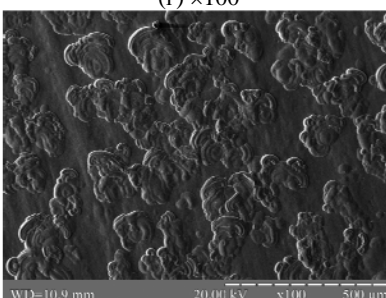
(б) ×4000



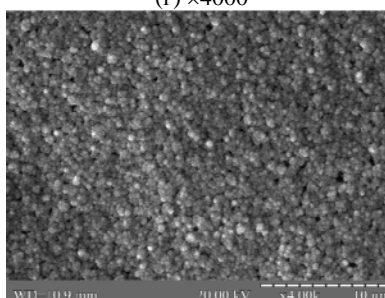
(в) ×100



(г) ×4000



(д) ×100



(е) ×4000

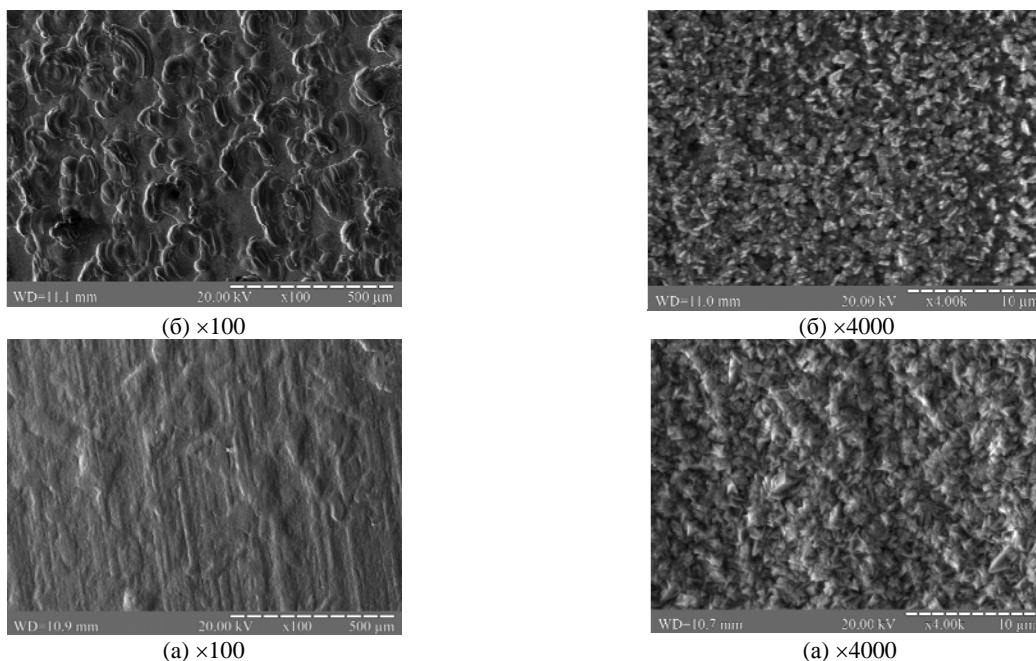


Рис. 2. Морфология поверхности сплавов Fe-Zn, электроосажденных из электролитов с соотношением концентраций Zn:Fe (масс.): (а) – 1:80; (б) – 5:80; (в) – 10:80; (г) – 20:80; (д) – 40:80.

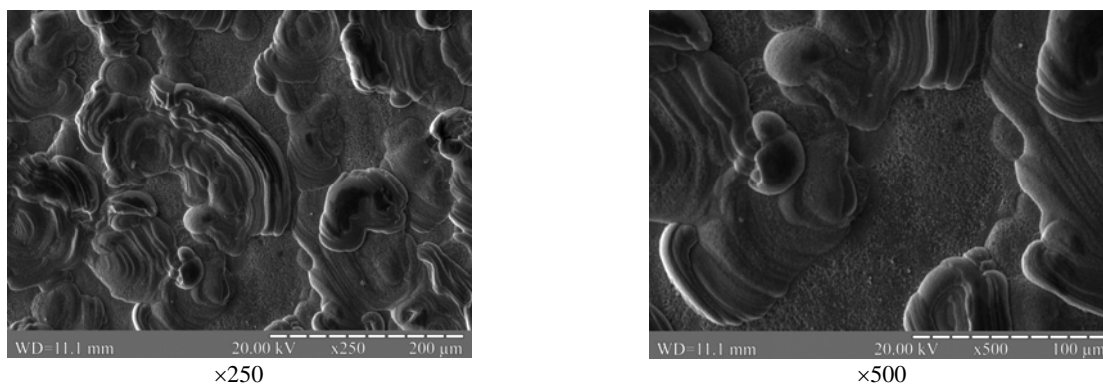


Рис. 3. Морфология поверхности сплава Fe-Zn, электроосажденного из электролита с соотношением концентраций Zn:Fe = 5:80 (масс.).

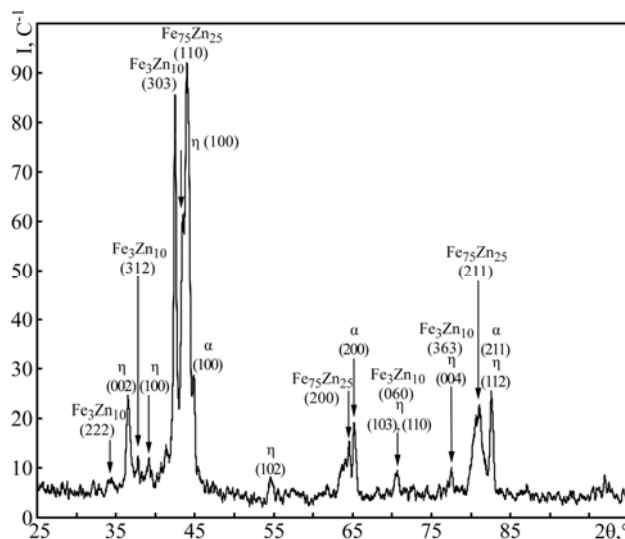


Рис. 4. Дифрактограмма сплава Fe-Zn, электроосажденного из электролита с соотношением концентраций Zn:Fe = 5:80 (масс.).

объему полимера, а не по границе раздела. Это свидетельствует о чрезвычайно высокой адгезии полимера к Fe-Zn сплаву, подтверждаемой полученными значениями адгезионной прочности

(табл. 2). Очевидно, что причиной повышенной адгезионной прочности является обнаруженный специфический рельеф поверхности Fe-Zn сплавов, приводящий к росту шероховатости и, по-

видимому, оказывающий механическое сопротивление отделению покрытия за счет благоприятной микрогеометрии поверхности.

Таблица 2. Адгезионная прочность фенилоновых покрытий на электроосажденных Fe-Zn сплавах

Соотношение концентраций Zn:Fe в электролите (масс.)	1:80	5:80	10:80
Адгезионная прочность, Н/м	160	672	270

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами сканирующей электронной микроскопии, профилометрии и рентгеновской дифрактометрии проведено комплексное исследование электроосажденных сплавов Fe-Zn на стальной подложке.

Установлено, что повышенная шероховатость сплавов Fe-Zn, полученных из электролита с соотношением концентраций цинка и железа 5:80, связана с формированием специфических рельефных образований на поверхности покрытий и наличием фазы Fe₇₅Zn₂₅ в их структуре.

Дальнейший интерес представляет исследование состава отдельных структурных составляющих сплавов Fe-Zn методом микрорентгено-спектрального анализа.

Полученные данные испытаний адгезионной прочности полимерных покрытий к Fe-Zn сплавам с повышенной шероховатостью подтверждают эффективность предложенного ранее применения электроосажденных сплавов Fe-Zn в качестве подслоя перед нанесением полимерных покрытий на стальные изделия с целью повышения прочности адгезионного соединения.

ЛИТЕРАТУРА

- Panagopoulos C.N., Agathocleous P.E., Papachristos V.D., Michaelides A. Sliding Wear Behaviour of Zinc-iron Alloy Electrodeposits. *Surf Coat Tech.* 2000, **123**(1), 62–71.
- Yang Z.N., Zhang Z., Zhang J.Q. Electrodeposition of Decorative and Protective Zn-Fe Coating onto Low-carbon Steel Substrate. *Surf Coat Tech.* 2006, **200**(16–17), 4810–4815.
- Колесник Є.В. Спосіб підготовки поверхні металевих виробів перед нанесенням покриттів. UA пат. 80586U, 2013. Бюл. № 11. 2 с.
- Panagopoulos C.N., Georgiou E.P., Agathocleous P.E., Giannakopoulos K.I. Mechanical Behaviour of Zn-Fe Alloy Coated Mild Steel. *Mater Design.* 2009, **30**(10), 4267–4272.
- Ghafari M., Saito M., Hirose Y. and Nakamura Y. Investigation of Zn-Fe Alloy Coating. *Nucl Instrum Methods.* 1993, **B76**(1–4), 306–307.
- Chang J-Ch., Wei H.-H. Electrochemical and Mossbauer Studies of the Corrosion behavior of Electrodeposited Fe-Zn Alloys on Steel. *Corros Sci.* 1990, **30**(8–9), 831–837.
- Gomez E., Pelaez E., Valles E. Electrodeposition of Zinc-iron Alloys. I. Analysis of the Initial Stages of

- the Anomalous Codeposition. *J Electroanal Chem.* 1999, **469**(2), 139–149.
- Jensen J.D., Gabe D.R., Wilcox G.D. The Practical Realization of Zinc-iron CMA Coatings. *Surf Coat Tech.* 1998, **105**(3), 240–250.
 - Chitharanjan Hegde A., Venkatakrishna K., Eliaz N. Electrodeposition of Zn-Ni, Zn-Fe and Zn-Ni-Fe Alloys. *Surf Coat Tech.* 2010, **205**(7), 2031–2041.
 - Narasimhamurthy V., Sheshadri B.S. Electrodeposition of Zinc-iron from an Alkaline Sulfate Bath Containing Triethanolamine. *Met Finish.* 1997, **95**(9), 44–47.
 - Lan C.J., Liu W.Y., Ke S.T., Chin T.S. Potassium Salt Based Alkaline Bath for Deposition of Zn-Fe Alloys. *Surf Coat Tech.* 2006, **201**(6), 3103–3108.
 - Barbosa L.L., Carlos I.A. Development of a Novel Alkaline Zinc-iron Plating Bath Containing Sorbitol and the Chemical, Physical and Morphological Characterization of the Zn-Fe Films. *Surf Coat Tech.* 2006, **201**(3–4), 1695–1703.
 - Gu M., Notis M.R., Marder A.R. The Effect of Continuous Heating on the Phase Transformations in Zinc-iron Electrodeposited Coatings. *Metall Mater Trans A.* 1991, **22A**(8), 1737–1743.
 - Gomez E., Alcobe X., Valles E. Electrodeposition of Zinc Iron Alloys. II. Relation between the Stripping Results and Ex-situ Characterization. *J Electroanal Chem.* 1999, **475**(1), 66–72.
 - Zhang Z., Leng W.H., Shao H.B. et al. Study on the behavior of Zn-Fe Alloy Electroplating. *J Electroanal Chem.* 2001, **516**(1–2), 127–130.
 - Lubarda V.A. On the Effective Lattice Parameter of Binary Alloys. *Mech Mater.* 2003, **35**(1–2), 53–68.
 - Колесник Е.В. Изменение совершенства кристаллографической текстуры по толщине электроосажденных железных покрытий. *Metallofiz Nov Tekh.* 2011, **33**(Спецвыпуск), 401–406.
 - Ситар В.І., Стовпник О.В. Розробка методики отримання та дослідження властивостей покриття на основі фенілону. *Вопросы химии и химической технологии.* 2008, (4), 84–89.
 - Ситар В.І., Клименко А.В., Колесник Є.В. Адгезія фенілонових покриттів до металевих матеріалів різної природи. *Вопросы химии и химической технологии.* 2013, (2), 37–41.

Поступила 24.02.14

После доработки 17.03.14

Summary

The integrated study of the Fe-Zn alloys electrodeposited from the sulfate electrolyte on the steel substrate has been carried out, using such methods as scanning electron microscopy, profilometry, and X-ray diffraction. At the concentration ratio of Zn:Fe = 5:80 in the electrolyte, the surface of electrodeposited coatings becomes excessively rough, which is due to the creation of specific relief formations and to the presence of Fe₇₅Zn₂₅ phase in the structure of the studied alloys. High adhesive strength of polymer coatings to the Fe-Zn alloys with excessive roughness is shown.

Keywords: electrodeposited alloys, Fe-Zn, structure, phase composition, roughness.