

Обзор

Обзорная статья

УДК 620.193.013

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11806>**Особенности коррозии покрытий на основе цинковых сплавов: продукты окисления и селективное растворение цинка. Обзор**А. И. Бирюков¹✉, О. А. Козадеров², Т. В. Батманова¹¹ФГБОУ ВО Челябинский государственный университет,
ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск 454001, Российская Федерация²ФГБОУ ВО Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

В обзоре литературы проанализированы и систематизированы результаты исследований коррозии широко используемых антикоррозионных цинковых покрытий на основе различных бинарных систем Zn-Al, Zn-Mg, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Co. Изучены закономерности коррозии, роль селективного растворения и продуктов коррозии в повышении коррозионной стойкости покрытий в нейтральных хлоридсодержащих средах. Анализ показывает, что скорость коррозии зависит от химического и фазового состава цинковых покрытий, что обусловлено различиями в коррозионном поведении фазовых составляющих сплавов. Селективное растворение оказывает неоднозначное влияние на коррозионную стойкость покрытий. С одной стороны, процесс избирательного растворения цинка может сопровождаться образованием коррозионных трещин, что снижает коррозионную стойкость покрытия. С другой стороны, формируется шероховатая поверхность, обогащённая легирующим электроположительным компонентом. Как следствие, шероховатость стимулирует осаждение более плотного и компактного слоя продуктов коррозии, который снижает доступ кислорода и других компонентов электролита к поверхности покрытия. Пленка продуктов коррозии в определенных условиях может обеспечивать дополнительное сопротивление коррозионному процессу за счет низкой электропроводности. При равномерном растворении покрытий происходит как совместное осаждение сложных соединений цинка и легирующих металлов, так и допирование слоя продуктов оксидами или гидроксидами легирующих металлов. Это также приводит к повышению компактности и снижению электропроводности, что увеличивает коррозионную стойкость покрытий. Цель статьи: обзор результатов исследований коррозии цинковых покрытий, физико-химических особенностей формирования и состава слоя продуктов коррозии, влияния продуктов коррозии и селективного растворения на коррозионную стойкость покрытий.

Проведен обзор результатов исследований коррозии цинковых покрытий с учетом образования защитного слоя продуктов коррозии и селективного растворения цинка. На коррозию цинковых покрытий оказывают влияние структура и фазовый состав покрытий, селективное растворение цинка, а также природа слоя продуктов коррозии. Коррозионная стойкость цинковых покрытий увеличивается в случае образования компактного слоя продуктов коррозии с низкой электропроводностью. Положительный эффект на его защитную способность может оказывать селективное растворение цинка за счет образования шероховатой поверхности, способствующей осаждению более плотного слоя продуктов коррозии. В случае равномерного растворения сплавных цинковых покрытий легирующие металлы способны встраиваться в структуру продуктов коррозии цинка, что делает слой более компактным и приводит к снижению его электропроводности, что заметно повышает коррозионную стойкость покрытий.

Ключевые слова: цинковые покрытия, коррозия, селективное растворение, симонколлит, гидроцинкит**Источник финансирования:** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2022-2024 годы, проект № FZGU-2022-0003.

✉ Бирюков Александр Игоревич, e-mail: BiryukovAI.csu@yandex.ru

© Бирюков А. И., Козадеров О. А., Батманова Т. В., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

Для цитирования: Бирюков А. И., Козадеров О. А., Батманова Т. В. Особенности коррозии покрытий на основе цинковых сплавов: продукты окисления и селективное растворение цинка. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы. Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 25–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11806>

For citation: Biryukov A. I., Kozaderov O. A., Batmanova T. V. Features of corrosion of coatings based on zinc alloys: oxidation products and selective dissolution of zinc. Review. *Condensed Matter and Interphases. Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(1): 25–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/11806>

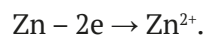
1. Введение

Цинк и его сплавы широко используются для защиты конструкционных материалов и изделий от коррозии в различных отраслях промышленности. Защитные цинковые покрытия получают катодным осаждением, погружением в расплав цинка, термодиффузионным методом и газодинамическим напылением с применением порошков цинка, а также их введением в состав лакокрасочных композиций. Независимо от способа получения, коррозионное поведение цинковых покрытий сильно зависит от состава, морфологии и структуры слоя продуктов коррозии (ПК), физико-химические свойства которого зачастую определяют высокую коррозионную стойкость цинковых покрытий. Помимо оксида (ZnO) и гидроксида цинка (Zn(OH)₂), в зависимости от химического состава коррозионной среды слой ПК может включать различные основные соли цинка [1–4]. Кроме того, коррозия цинковых сплавов может протекать по механизму селективного растворения (СР) [5]. В таком случае возможно накопление легирующего компонента на поверхности сплава, что оказывает дополнительное влияние на физико-химические свойства защитного слоя и коррозионную стойкость покрытий. Особую роль процессы деградации цинковых покрытий играют в микроэлектронике, где они могут применяться в качестве промежуточного слоя, например, при никелировании алюминиевых контактных площадок. Учитывая, что при этом нельзя исключить и возможность формирования сплавов цинка с никелем и алюминием, наряду с образованием продуктов окисления цинка необходимо принимать во внимание и вероятность его селективного растворения.

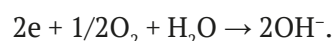
В работе проведен обзор результатов исследований закономерностей формирования защитного слоя продуктов коррозии цинка, обеспечивающего коррозионную стойкость покрытий на его основе, в том числе с учетом явления селективного растворения.

2. Коррозия цинка

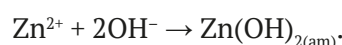
Процесс коррозионной деградации цинка включает его электрохимическое окисление на анодных участках покрытия:



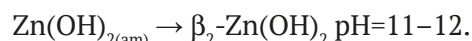
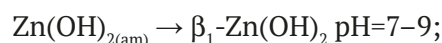
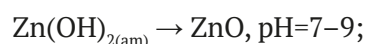
На катодных участках в нейтральной и щелочной водной среде происходит восстановление растворенного в воде кислорода:



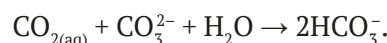
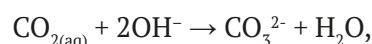
Накопление ионов Zn²⁺ и OH⁻ в приповерхностном слое раствора приводит к достаточно быстрому образованию осадка гидроксида цинка:



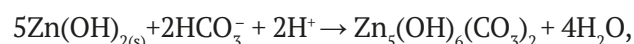
Будучи аморфным, он способен к трансформации в различные продукты, природа которых зависит от pH среды [6]:



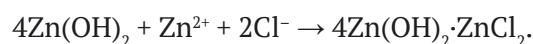
Последующие преобразования Zn(OH)₂ в значительной степени зависят от химического состава среды, в частности, от наличия ионов Cl⁻, SO₄²⁻ и продуктов взаимодействия растворенного CO₂ с водой:



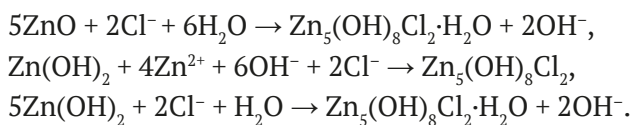
Последние, взаимодействуя с гидроксидом Zn(OH)₂, достаточно быстро (в течение нескольких часов) образуют гидроцинкит (ГЦ) или гидроксокарбонат цинка Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ (3Zn(OH)₂ × 2Zn(CO₃)₂) [7, 8]:



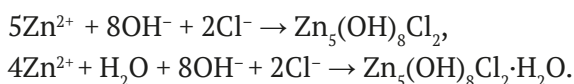
а также моногидрат гидроксикарбоната цинка Zn₄CO₃(OH)₆·H₂O. В средах с относительно большим содержанием хлорид-ионов ГЦ за несколько дней превращается в симонколлит (СК) или гидроксохлорид цинка Zn₅Cl₂(OH)₈·H₂O (4Zn(OH)₂·ZnCl₂). Если концентрация Cl⁻ в растворе более 0.01 М и pH ≈ 7, а CO₂ отсутствует или концентрация его незначительна, то СК образуется непосредственно из ZnO или Zn(OH)₂ [9–12]:



Образование СК описывают и другими химическими реакциями, например, [9–12]:



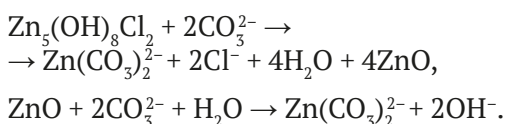
Кроме того, формирование симноколлеита рассматривают и как химическое осаждение из насыщенного ионами раствора вблизи поверхности корродирующего металла [8, 13]:



При продолжительной выдержке в течение нескольких лет под воздействием SO_2 и SO_4^{2-} СК может преобразоваться в гордаит $\text{NaZn}_4\text{Cl}_2(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Симноколлеит служит катодным ингибитором коррозии Zn, в виде плотного защитного слоя затрудняя как объемную, так и межкристаллитную диффузию O_2 . Коррозия Zn зачастую приобретает локальный характер, что сказывается на однородности слоя продуктов коррозионного процесса. Так, в хлоридсодержащих средах подкисляются анодные участки, вблизи которых возрастает концентрация ионов Cl^- , что способствует образованию преимущественно симноколлеита [14, 15]. Катодные же участки имеют более высокий уровень pH из-за восстановления растворенного O_2 , вследствие чего на них формируется гидроцинкит [14, 15].

Симноколлеит стабилен только в условиях относительно высокой концентрации Cl^- в растворе и в отсутствие избытка OH^- и CO_3^{2-} . При повышении pH он превращается в менее компактный оксид ZnO. В присутствии HCO_3^- ионов СК превращается в карбонат натрия-цинка $\text{Na}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_4$ (при 0.5–1.0 М HCO_3^-) или гидроцинкит (при 0.05 М HCO_3^-) [16]. С увеличением концентрации CO_3^{2-} ПК цинка могут переходить в растворимые карбонатные комплексы [16]:



Все эти факторы способствуют снижению степени защиты цинка.

3. Коррозия сплавных покрытий на основе Zn-Al и Zn-Mg

Покрытия цинковыми сплавами системы Zn-Al типа «Galvalume» (GL) (55 масс. % Al) и «Galfan» (GF) (5 масс. % Al + добавка мишметалла)

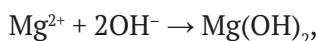
позволяют обеспечить коррозионную стойкость в 2–4 раза выше по сравнению с цинком [17]. Микроструктура покрытий, полученных из сплавов «Galfan» и «Galvalume», различна. В GF основной является матрица η -фазы – твердого раствора железа в цинке с концентрацией Fe 0.03 масс. %, а Al присутствует в виде точечных включений (β -Al). В GL основу составляют дендриты с высоким содержанием Al, а междендритные пространства обогащены цинком [7, 18–21].

Различия в микроструктуре гетерофазных сплавов системы Zn-Al оказывают существенное влияние на их коррозионное поведение. Так, процесс в случае сплавов «Galvalume» в хлоридной среде начинается на богатых цинком участках поверхности. Происходит преимущественное растворение Zn из междендритных областей, при этом фаза, обогащенная Al, имеет более положительный потенциал и ускоряет коррозию покрытия, действуя как катод [18]. В то же время увеличение концентрации Al в сплаве приводит к появлению среди ПК таких соединений, как Al_2O_3 , AlOOH и $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде тонкой пленки. Локальные островки смешанных продуктов коррозии сложного состава $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ формируются преимущественно на богатых цинком междендритных областях [7, 21]. При высоком содержании Cl^- гидроксо соединения алюминия превращаются в оксихлорид алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [12]. Коррозия сплавов типа «Galfan», характеризующихся небольшим содержанием алюминия, аналогична процессу с участием металлического Zn. Действительно, растворение η -фазы приводит к образованию ПК, характерных для цинка, включая ZnO, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При растворении же участков, содержащих Al, среди продуктов коррозии так же, как и в случае покрытий типа GL, появляются $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7, 21].

Включение соединений алюминия в состав продуктов коррозии способствует формированию более плотного защитного слоя, что в итоге приводит к увеличению защитного эффекта и повышению коррозионной стойкости покрытий на основе сплавов системы Zn-Al. Дополнительный эффект оказывает селективное растворение цинка с гетерофазной поверхности, которое приводит к увеличению шероховатости и создает топологически благоприятные условия для осаждения ПК, формирующих защитный слой [19–21].

Микроструктура Zn,Al-покрытий меняется при введении магния и кремния. При относи-

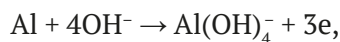
тельно невысокой концентрации магния формируются дендриты твердого раствора на основе алюминия, а в междендритной области, относительно богатой Zn, наблюдается образование плотной интерметаллидной фазы $MgZn_2$. Высокое содержание Mg и добавка Si (0.4 масс. %) обеспечивают образование в покрытии фазы Mg_2Si , а также способствуют увеличению толщины покрытия. При коррозии сплавов интерметаллид $MgZn_2$ выступает в роли анода и растворяется с образованием ионов Zn^{2+} и Mg^{2+} , а на поверхности дендритной фазы, обогащенной Al, восстанавливается O_2 с выделением ионов OH^- . Ионы магния могут появляться в приэлектродном слое и в результате селективного растворения, повышая в дальнейшем коррозионную стойкость сплава [22]. Диффузия ионов Mg^{2+} в прикатодную зону раствора приводит к образованию компактного и плотного осадка гидроксида магния [7]:



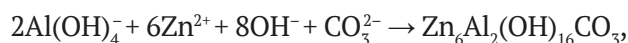
что способствует созданию барьера для диффузии кислорода к поверхности сплава [9, 22], подавлению реакции его восстановления и замедлению коррозионного процесса. Помимо образования защитного осадка, роль Mg^{2+} в повышении коррозионной стойкости связывают с нейтрализацией OH^- и CO_3^{2-} [9, 22]. Связывание OH^- в гидроксид $Mg(OH)_2$ приводит к буферизации pH приэлектродного слоя, что создает благоприятные условия для осаждения симонколлелита, так как ионы OH^- приводят к щелочному разрушению СК. В свою очередь, связывание CO_3^{2-} в нерастворимый $MgCO_3$ предотвращает переход СК в гидроцинкит [23]. Согласно альтернативному подходу [24–26] присутствие Mg^{2+} не влияет на образование СК, а положительный вклад магния в защитный эффект ПК состоит в образовании смешанных оксидов типа $Zn_{(1-x)}Mg_xO$. Как следствие, возрастают количество OH^- -групп и отрицательный заряд на поверхности барьерного слоя [24, 25], поэтому увеличивается работа выхода электрона, повышается удельное электрическое сопротивление слоя, а скорость переноса заряда и коррозии в целом, напротив, снижается. Независимо от механизма действия, соединения магния повышают защитную способность барьерного слоя продуктов коррозии, вследствие чего коррозионная стойкость покрытия увеличивается.

В ходе коррозии цинковых покрытий с добавками Al и Mg возможно также соосаждение

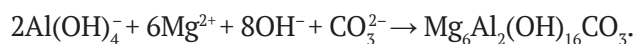
двойных слоистых гидроксидов, которые дополнительно препятствуют диффузии O_2 к поверхности металла. Механизм их формирования предполагает растворение алюминия из дендритов без образования защитного слоя:



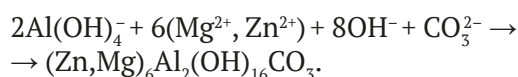
Присутствие в среде ионов Zn^{2+} и Mg^{2+} определяет возможность соосаждения гидроксидных соединений цинка, магния и алюминия. По данным [27–29] покрытие ZnAlMg при коррозии в соляном тумане превращается в стабильный, прочный, богатый алюминием защитный слой, идентифицируемый как гидроксид карбоната цинка и алюминия, $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3$:



который защищает стальную основу от коррозионного воздействия и является основной причиной повышенной коррозионной стойкости покрытия ZnMgAl. Возможно участие магния в соосаждении двойных слоистых гидроксидов [30]:



а также образование еще более сложных соединений:



В [31] показано, что образование двойных слоистых гидроксидов положительно сказывается на повышении коррозионной стойкости покрытий. Авторы [30] отмечают, что образование этих соединений снижает подщелачивание слоя ПК, что предотвращает разложение уже образовавшихся продуктов. В то же время коррозионный процесс лишь замедляется, так как при увеличении времени выдержки в коррозионной среде в защитном слое обнаруживаются ПК цинка.

Нерастворившийся остаточный «скелет» из алюминия может дополнительно усилить защитную функцию барьерного слоя ПК [32, 33].

В работах [34–37] исследовали влияние небольших (0.05–0.1 масс. %) добавок редкоземельных металлов (РЗМ) на коррозионную стойкость «горячих» цинковых покрытий, основу которых составляют сплавы Zn–Al (5 масс. %). Показано [15, 34], что модифицированное покрытие состава Zn-4,9Al-0,1РЗМ характеризуется в 2.5 раза меньшей скоростью хлоридной коррозии по

сравнению с цинком. Основными причинами повышения коррозионной стойкости полагают образование плотной мелкозернистой структуры покрытия [34], а также ингибирование превращения симонколлеита $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ в гидроцинкит $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ [38] и снижение электропроводности и ионнообменных свойств защитного слоя ПК цинка в присутствии РЗМ [39].

4. Коррозия сплавных покрытий на основе Zn-Fe

Покрытия из сплавов системы Zn-Fe получают электроосаждением, погружением в расплав цинка, дополнительной термообработкой «горячих» покрытий, термодиффузионным насыщением из порошков цинка. Фазовый состав Zn,Fe-покрытий может включать следующие фазы: η -фазу (0.03 масс. % Fe), ζ -фазу ($FeZn_{15}$ 5.0–6.0 масс. % Fe); δ -фазу ($FeZn_{10}$ 7.0–11.5 масс. % Fe); Γ_1 -фазу (Fe_5Zn_{21} 17.0–19.5 масс. % Fe); Γ -фазу (Fe_3Zn_{10} 23.5–28.0 масс. % Fe) [40]. При этом в случае «горячих» покрытий поверхностные слои преимущественно состоят из богатых цинком η - и ζ -фаз, а отожженные и термодиффузионные покрытия представлены, в основном, δ -фазой $FeZn_{10}$.

Скорость коррозии Zn,Fe-покрытий нелинейно зависит от концентрации Fe. Значительной коррозионной стойкостью характеризуются гальванические покрытия Zn-Fe с концентрацией железа от 10 до 25 масс. % [41–44]. Увеличение содержания Fe выше 20 масс. % приводит к ускорению коррозии, а наиболее замедленным по данным [44–58] процесс является при концентрации железа 10 масс. %. Следует отметить, что данной оптимальной концентрации железа в большинстве случаев отвечают Zn,Fe-покрытия, прошедшие дополнительный отжиг. Наблюдаемый эффект можно связать с особенностями кристаллического строения и коррозионным поведением δ -фазы. Кроме того, предполагается [46], 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 [47] характеризующегося крайне низкой электронной проводимостью [46, 50].

Коррозия Zn,Fe-покрытий сопровождается селективным растворением Zn и приводит к обогащению поверхности железом и ее морфологическому развитию, что положительно сказывается на росте и морфологии продуктов кор-

розии [46, 53], образующих достаточно плотный слой с низкими значениями пористости [56], ионной проводимости, а, следовательно, и скорости коррозии [54, 59]. При этом по данным различных авторов состав ПК Zn,Fe-покрытий и чистого цинка аналогичен и включает ZnO, $Zn(OH)_2$, СК и ГЦ [54, 60–62]. При длительной выдержке в слое ПК наблюдается появление соединений железа, например, $FeOOH$ разных модификаций [58, 62–65], Fe_2O_3 [65, 66] или Fe_3O_4 [67] в зависимости от условий коррозионного процесса. Некоторые предположения о влиянии железа на состав или свойства пленки ПК выдвигаются авторами [68–70] на основании данных, полученных при помощи химического соосаждения синтетических ПК из двух систем электролитов: $ZnCl_2$ - $FeCl_2$ и $ZnCl_2$ - $FeCl_3$. Так, в растворе с добавкой Fe^{2+} по мере увеличения ее концентрации происходит изменение морфологии осадка: вначале образуются мелкие разрозненные агломераты, затем листы, которые истончаются и вновь преобразуются в мелкие агрегаты. По данным рентгеновской дифрактометрии листы представляют собой СК, а тонкие листы – сложный гидроксохлорид цинка-железа: $[Zn_{(1-x)}Fe(III)_x(OH)_2]^{x+}[Cl^-]_x \cdot nH_2O$ [71]. При мольном соотношении $Fe/(Zn+Fe) = 0.6–0.8$ осадок рентгеноаморфен. При дальнейшем увеличении концентрации железа в осадке появляется феррит $ZnFe_2O_4$, а затем и магнетит Fe_3O_4 .

В растворе с добавкой Fe^{3+} образуются лишь мелкие агломераты частиц, представляющие собой ZnO, а осаждения СК не происходит. В этом случае благодаря близости ионных радиусов и электроотрицательности железа и цинка может быть сформирован достаточно стабильный компактный слой на основе триоктаэдрических гидроксидов [68–71].

Добавление симонколлеита к растворам, из которых осаждали гидроокись железа β - $FeOOH$, ингибирует кристаллизацию и рост частиц гидроокиси [72]. При этом встраивания Zn в структуру β - $FeOOH$ зарегистрировано не было, однако компактный аморфный осадок частиц β - $FeOOH$ характеризовался низкой адсорбционной способностью по отношению к H_2O и CO_2 . Эффект объясняют тем, что ПК цинка при растворении повышают pH растворов, за счет чего усиливается гидролиз Fe^{3+} с образованием гидроксокомплексов $Fe(OH)_x^{(3-x)+}$, которые конденсируются в аморфные оксиды/гидроксиды железа. Адсорбция ионов Zn^{2+} на них ингибирует кристаллизацию частиц β - $FeOOH$, в итоге осадок аморфи-

зируется и становится более компактным [72], а скорость коррозии Zn,Fe-покрытия снижается.

5. Коррозия покрытий Zn-Ni, Zn-Co

Покрытия на основе сплавов систем Zn-Ni и Zn-Co получают электроосаждением из растворов солей цинка с добавками солей никеля или кобальта [73–75]. При концентрации Ni менее 5 ат. % Zn,Ni-покрытия состоят преимущественно из η-фазы, при повышении концентрации Ni от 10 до 15 ат. % возможно присутствие δ-фазы (Ni_3Zn_{22}) и γ-фазы (Ni_5Zn_{21}), а при концентрации Ni выше 15 ат. % – появление α-фазы [76]. В Zn,-Co-покрытиях также возможно присутствие как твердых растворов кобальта в цинке, так и γ-фазы (Co_5Zn_{21}).

Аналогично сплавам системы Zn-Fe скорость коррозии Zn,Ni- и Zn,Co-покрытий нелинейно зависит от концентрации легирующего металла. Среди Zn,Ni-покрытий наибольшую коррозионную стойкость имеют системы с концентрацией никеля 10–15 масс. % [76–83]. При этом ток коррозии сплава с концентрацией 15 масс. % в два раза меньше по сравнению со сплавом 22 масс. % [79, 84]. Эффект связывают с наличием в покрытии кубической γ-фазы (Ni_5Zn_{21}) [79, 84, 85], а также с тем, что в этом концентрационном интервале сплав является гомогенным [82]. Наибольшая коррозионная стойкость Zn,Co-покрытий наблюдается в диапазоне концентраций кобальта 10–20 масс. % ZnNi [86, 87], также отвечающего одной γ-фазе (Co_5Zn_{21}) [86], характеризующейся высокой коррозионной стойкостью [88].

Покрытия Zn-Ni в заметной степени подвержены селективному растворению цинка. В результате происходит обогащение поверхности никелем, не исключено и образование β- или α-фазы [82, 89]. По данным [90, 91] начальная скорость коррозии Zn,Ni-покрытий выше, чем у покрытий из чистого Zn, поскольку накопление Ni стимулирует катодную реакцию. Развитие коррозионного процесса вызывает образование трещин, способных достичь стальной подложки [89–91], а также приводит к дальнейшему увеличению относительного содержания Ni в продуктах коррозии и/или в слоях легирующего покрытия. По мере того, как за счет роста трещин увеличиваются площадь контактирующей с электролитом подложки и поверхностная доля никеля, устойчивость покрытия к гальванической коррозии снижается. По данным [92] сплавы Zn-Ni, содержащие 14 масс. % Ni и ниже, показывают более длительную гальваническую

защиту стальной подложки по сравнению с покрытиями, где концентрация Ni выше 18 масс. %.

Селективное растворение может оказывать и положительное влияние на коррозионную стойкость Zn,Ni- и Zn,Co-покрытий за счет образования на поверхности своеобразного композита [93–95], состоящего из продуктов коррозии и металлической фазы, обогащенной Ni или Co [94]. Как и в случае иных цинковых сплавов, повышение шероховатости в ходе СР оказывает положительное влияние на образование компактного плотного слоя ПК, характеризующегося высоким сопротивлением [96–98].

Относительно высокую коррозионную стойкость Zn,Ni- и Zn,Co-покрытий связывают и с особенностями формирования продуктов коррозии. Так, предполагается [99, 100], что в присутствии Co ускоряется растворение Zn, а следовательно, образование симонколлеита, за счет которого и происходит повышение коррозионной стойкости. Никелевая компонента, по данным [101], замедляет кристаллизацию слоистой структуры СК при коррозии Zn,Ni-сплавов. Происходит замещение цинка на никель в структуре СК, уменьшается размер и толщина кристаллитов, нарушается слоистая структура. В результате образуются комплексные осадки, имеющие низкую адсорбционную способность по отношению к коррозионно-активным газам [101]. Аналогично при коррозии покрытий Zn-Co среди ПК наряду с симонколлеитом обнаружен двойной гидроксид цинка и кобальта: $Zn_2Co_3(OH)_{10} \cdot 2H_2O$ [102]. Со временем доля СК в продуктах коррозии снижается, и появляются также α- $Co(OH)_2$, $CoCl_2 \cdot H_2O$ и ZnO. Образование сложных соединений с замещенными на Ni и Co атомами цинка, по данным авторов, приводит к повышению компактности и улучшению барьерных свойств продуктов коррозии. При этом авторы [103] отмечают, что даже при концентрации Co в покрытии менее 1 масс. % он препятствует превращению $Zn(OH)_2$ в ZnO. По этой причине ПК сплава системы Zn-Co включает очень небольшое количество ZnO по сравнению с продуктами коррозии чистого Zn. Аналогичный эффект наблюдался при исследовании продуктов коррозии покрытий Zn-Ni [104]. Учитывая, что в отличие от рыхлого полупроводникового ZnO гидроксид цинка компактен и обладает низкой электропроводностью, такой состав продуктов коррозии Zn,Co-покрытий способствует эффективному ингибированию коррозии [103].

6. Заключение

Коррозия покрытий на основе цинковых сплавов протекает по сложному механизму, включающему в себя целый ряд как электрохимических, так и химических процессов. Ключевыми факторами, которые оказывают влияние на коррозионную стойкость покрытий, являются микроструктура и фазовый состав покрытий; селективное растворение цинка; химическая природа и свойства продуктов коррозии.

Покрытия, поверхностные слои которых неоднородны по фазовому составу, имеют более низкую коррозионную стойкость по сравнению с гомогенными материалами. Роль селективного растворения цинка из сплавов не так однозначна. Селективное растворение цинка из сплавов может оказывать как положительное влияние на стойкость покрытия, так и стимулировать его дальнейшее окисление. Последнее происходит за счет появления коррозионных трещин, посредством которых электролит достигает поверхности защищаемого изделия. При этом гальваническая защита изделия может снизиться за счет накопления положительного металла и облагораживания электродного потенциала покрытия. В то же время в результате селективного растворения поверхность покрытия становится шероховатой, что обеспечивает высокую плотность активных центров зародышеобразования, на которых кристаллизуются продукты коррозии, обладающие защитным эффектом по отношению к покрытию.

Продуктами коррозии цинковых покрытий являются преимущественно оксид ZnO и гидроксид цинка Zn(OH)₂, а также основные соли, имеющие сложную слоистую структуру. Защитный эффект барьерного слоя продуктов коррозии обусловлен, во-первых, повышением компактности, образованием более плотной пленки, а, во-вторых, низкой электропроводностью. В первом случае пленка создает механический барьер диффузии агрессивных компонентов электролита и кислорода, во втором случае - дополнительное сопротивление, замедляя перенос электронов и снижая скорость коррозионного процесса в целом.

При длительной коррозии покрытий селективное растворение цинка сменяется совместным окислением металлов сплава. Легирующий металл окисляется и накапливается в слое продуктов коррозии в форме различных соединений. Его влияние на физико-химические характеристики продуктов коррозии цинка и по-

вышение коррозионной стойкости может быть различным. Ионы металлов способны встраиваться в структуру основных солей цинка, образуя сложные слоистые соединения. Кроме того, может произойти допирование пленки продуктов коррозии цинка оксидами и гидроксидами легирующих металлов. Происходит увеличение компактности пленки продуктов коррозии цинка и снижение ее электропроводности, что приводит к повышению коррозионной стойкости покрытия.

Заявленный вклад авторов

Бирюков А. И. – идея, концепция обзора, написание текста, итоговые выводы. Козадров О. А. – написание текста, научное редактирование текста, итоговые выводы. Батманова Т. В. – подбор и систематизация материала, проведение исследования.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. 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;145(9): 2993. <https://doi.org/10.1149/1.1838753>
2. Qu Q, Yan C., Wan Y., Cao C. Effects of NaCl and SO₂ on the initial atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion Science*. 2002;44(12): 2789–2803. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(02\)00076-8](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(02)00076-8)
3. Qu Q, Li L., Bai W., Yan C., Cao C. Effects of NaCl and NH₄Cl on the initial atmospheric corrosion of zinc. *Corrosion Science*. 2005;47(11): 2832–2840. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.010>
4. Thierry D., Persson D., Luckeneder G., Stellnberger K. H. Atmospheric corrosion of ZnAlMg coated steel during long term atmospheric weathering at different worldwide exposure sites. *Corrosion Science*. 2019;148: 338–354. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.12.033>
5. Kaiser H. De-alloying and dissolution induced cracking of the Zinc-iron δ phase. *Materials and Corrosion*. 1996;47(1): 34–41. <https://doi.org/10.1002/maco.19960470106>
6. Gilbert P. T. The nature of zinc corrosion products. *Journal of The Electrochemical Society*. 1952;99(1): 16–21. <https://doi.org/10.1149/1.2779652>
7. Odnevall Wallinder I., Leygraf C. A critical review on corrosion and runoff from zinc and zinc-based

- alloys in atmospheric environments. *Corrosion*. 2017;73(9): 1060–1077. <https://doi.org/10.5006/2458>
8. 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;147(5): 1751–1757. <https://doi.org/10.1149/1.1393429>
9. Hosking N. C., Ström M. A., Shipway P. H., Rudd C. D. Corrosion resistance of zinc–magnesium coated steel. *Corrosion Science*. 2007;49(9): 3669–3695. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.032>
10. Graedel T. E. Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere. *Journal of the Electrochemical Society*. 1989;136(4): 193–203. <https://doi.org/10.1002/chin.198933345>
11. 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;52(12): 3984–3992. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.08.003>
12. Liu Y., Li H., Li Z. EIS investigation and structural characterization of different hot-dipped zinc-based coatings in 3.5% NaCl solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2013;8: 7753–7767. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)12843-4](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)12843-4)
13. Salgueiro Azevedo M., Allély C., Ogle K., Volovitch P. 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;90: 472–481. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.05.014>
14. Zhu F., Persson D., Thierry D., Taxen C. Formation of corrosion products on open and confined zinc surfaces exposed to periodic wet/dry conditions. *Corrosion*. 2000;56(12): 1256–1265. <https://doi.org/10.5006/1.3280514>
15. Azmat N. S., Ralston K. D., Muddle B. C., Cole I. S. Corrosion of Zn under acidified marine droplets. *Corrosion Science*. 2011;53(4): 1604–1615. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.044>
16. Yoo J. D., Volovitch P., Abdel Aal A., Allely C., Ogle K. The effect of an artificially synthesized simonkolleite layer on the corrosion of electrogalvanized steel. *Corrosion Science*. 2013;70: 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.10.024>
17. Kania H., Mendala J., Kozuba J., Saternus M. Development of bath chemical composition for batch hot-dip galvanizing – A review. *Materials*. 2020;13(18): 4168. <https://doi.org/10.3390/ma13184168>
18. Persson D., Thierry D., LeBozec N. Corrosion product formation on Zn55Al coated steel upon exposure in a marine atmosphere. *Corrosion Science*. 2011;53(2): 720–726. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.11.004>
19. Vu T. N., Volovitch P., Ogle K. The effect of pH on the selective dissolution of Zn and Al from Zn–Al coatings on steel. *Corrosion Science*. 2013;67: 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.09.042>
20. Vu A. Q., Vuillemin B., Oltra R., Allély C. Cut-edge corrosion of a Zn–55Al-coated steel: a comparison between sulphate and chloride solutions. *Corrosion Science*. 2011;53(9): 3016–3025. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.048>
21. Zhang X., Odneval Wallinder I., Leygraf C. Atmospheric corrosion of Zn–Al coatings in a simulated automotive environment. *Surface Engineering*. 2018;34(9): 641–648. <https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1305658>
22. Prosek T., Nazarov A., Bexell U., Thierry D., Serak J. Corrosion mechanism of model zinc–magnesium alloys in atmospheric conditions. *Corrosion Science*. 2008;50(8): 2216–2231. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.06.008>
23. Volovitch P., Allely C., Ogle K. Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. Case study of the role of Mg alloying in Zn–Mg coating on steel. *Corrosion Science*. 2009;51(6): 1251–1262. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.005>
24. Yao C., Chen W., Zhu T., Tay S. L., Gao W. A study on corrosion behaviour of magnetron sputtered Zn–Mg coating deposited onto electro-galvanized steel. *Surface and Coatings Technology*. 2014;249: 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.03.055>
25. Diler E., Rioual S., Lescop B., Thierry D., Rouvellou B. Chemistry of corrosion products of Zn and MgZn pure phases under atmospheric conditions. *Corrosion Science*. 2012;65: 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.014>
26. Diler E., Lescop B., Rioual S., Nguyen Vien G., Thierry D., Rouvellou B. Initial formation of corrosion products on pure zinc and MgZn₂ examined by XPS. *Corrosion Science*. 2014;79: 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.10.029>
27. Ishikawa T., Murai M., Kandori K., Nakayama T. Structure and composition of artificially synthesized rusts of Zn–Fe and Zn–Ti alloys. *Corrosion Science*. 2006;48: 3172–3185. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.11.015>
28. Duchoslav J., Truglas T., Groß H., ... Stifter D. Structure and chemistry of surface oxides on ZnMgAl corrosion protection coatings with varying alloy composition. *Surface and Coatings Technology*. 2019;368: 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.04.006>
29. Schürz S., Luckeneder G. H., Fleischanderl M., Mack P., Gsaller H., Kneissl A. C., Mori G. Chemistry of corrosion products on Zn–Al–Mg alloy coated steel. *Corrosion Science*. 2010;52(10): 3271–3279. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.044>
30. Duchoslav J., Steinberger R., Arndt M., ... Stifter D. Evolution of the surface chemistry of hot dip

- galvanized Zn–Mg–Al and Zn coatings on steel during short term exposure to sodium chloride containing environments. *Corrosion Science*. 2015;91: 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.033>
31. LeBozec N., Thierry D., Persson D., Riener C. K., Luckeneder G. Influence of microstructure of zinc-aluminium-magnesium alloy coated steel on the corrosion behavior in outdoor marine atmosphere. *Surface and Coatings Technology*. 2019;374: 897–909. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.06.052>
32. Salgueiro Azevedo M., Allély C., Ogle K., Volovitch P. Corrosion mechanisms of Zn (Mg, Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes. *Corrosion Science*. 2015;90: 482–490. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.042>
33. Salgueiro Azevedo M., Allély C., Ogle K., Volovitch P. Corrosion mechanisms of Zn (Mg, Al) coated steel: the effect of HCO_3^- and NH_4^+ ions on the intrinsic reactivity of the coating. *Electrochimica Acta*. 2015;153: 159–169. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.140>
34. Amadeh A., Pahlevani B., Heshmati-Manesh S. Effects of rare earth metal addition on surface morphology and corrosion resistance of hot-dipped zinc coatings. *Corrosion Science*. 2002;44(10): 2321–2331. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00043-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00043-4)
35. Manna M., Naidu G., Rani N., Bandyopadhyay N. Characterisation of coating on rebar surface using hot-dip Zn and Zn-4.9 Al-0.1 misch metal bath. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(8): 1510–1516. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.07.001>
36. Li S., Gao B., Yin S. ... Zhu X. The effects of RE and Si on the microstructure and corrosion resistance of Zn–6Al–3Mg hot dip coating. *Applied Surface Science*. 2015;357: 2004–2012. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.172>
37. Fan H., Xu W., Wei L., Zhang Z., Liu Y., Li Q. Relationship between La and Ce additions on microstructure and corrosion resistance of hot-dip galvanized steel. *Journal of Iron and Steel Research International*. 2020;27: 1108–1116. <https://doi.org/10.1007/s42243-020-00482-1>
38. Hölzl G., Luckeneder G., Duchaczek H., Kleber C., Hassel A. W. Evolution and interaction of corrosive species during the initial NaCl particle induced corrosion on zinc coated skin-passed steel. *Corrosion Science*. 2017;127: 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.08.001>
39. Rosalbino F., Angelini E., Macciò D., Saccone A., Delfino S. Application of EIS to assess the effect of rare earths small addition on the corrosion behaviour of Zn–5% Al (Galfan) alloy in neutral aerated sodium chloride solution. *Electrochimica Acta*. 2009;54(4): 1204–1209. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.08.063>
40. Marder A. R. The metallurgy of zinc-coated steel. *Progress in Materials Science*. 2000;45(3): 191–271. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00006-1)
41. Fukuzuka T., Kajiwaru K., Miki K. The properties of zinc-iron alloy electroplated steel Sheets. *Tetsu-to-Hagane*. 1980;66(7): 807–813. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.66.7_807
42. Watanabe T., Ohmura M., Honma T., Adaniya T. Iron-Zinc Alloy electroplated steel for automotive body pPanels. *SAE Technical Paper*. 1982;820424. <https://doi.org/10.4271/820424>
43. Suzuki I., Enjuji 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;26(5): 349–355. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90010-7](https://doi.org/10.1016/0010-938X(86)90010-7)
44. Chang J. C., Wei H. H. Electrochemical and Mössbauer studies of the corrosion behavior of electrodeposited Fe Zn alloys on steel. *Corrosion Science*. 1990;30(8-9): 831–837. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(90\)90006-Q](https://doi.org/10.1016/0010-938X(90)90006-Q)
45. Drewien C. A., Bencotter A. O., Marder A. R. Metallographic preparation technique for electrodeposited iron zinc alloy coatings on steel. *Materials Characterization*. 1991;26(1): 45–51. [https://doi.org/10.1016/1044-5803\(91\)90007-Q](https://doi.org/10.1016/1044-5803(91)90007-Q)
46. Sagiya M., Hiraya A., Watanabe T. Electrochemical behavior of electrodeposited zinc-iron alloys in 5% NaCl solution. *Tetsu-to-Hagane*. 1991;77(2): 244–250. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.77.2_244
47. Sagiya M., Hiraya A. Analysis of initial oxide films formed on zinc and zinc-iron alloy coatings. *Zairyo-to-Kankyo*. 1993;42(11): 721–727. <https://doi.org/10.3323/jcorr1991.42.721>
48. Sagiya M., Hiraya A. Corrosion behavior of Zn and Zn-Fe alloy electroplated steel sheets in atmospheric exposure test. *Zairyo-to-Kankyo*. 1996;45(7): 432–438. <https://doi.org/10.3323/jcorr1991.45.432>
49. Sagiya M., Hiraya A. Corrosion behavior of Zn and Zn-Fe alloy electroplated steel sheets in modified volvo test. *Zairyo-to-Kankyo*. 1996;45(8): 473–479. <https://doi.org/10.3323/jcorr1991.45.473>
50. Sagiya M., Hiraya A., Watanabe T. Electrochemical behavior of electrodeposited zinc-iron alloys in alkaline solutions. *Tetsu-to-Hagane*. 1991;77(2): 251–257. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.77.2_251
51. Miyoshi Y., Yoshida K., Azami T., Kanamaru T., Kado S. On the corrosion behavior of painted galvanized steel Sheet. *Tetsu-to-Hagane*. 1980;66(7): 858–867. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.66.7_858
52. Bandyopadhyay N., Jha G., Singh A. K., Rout T. K., Rani N. Corrosion behaviour of galvanized steel sheet. *Surface and Coatings Technology*.

- 2006;200(14-15): 4312–4319. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.153>
53. Almeida E., Morcillo M. Lap-joint corrosion of automotive coated materials in chloride media. Part 2 – Galvanized steel. *Surface and Coatings Technology*. 2000;124(2-3): 180–189. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00624-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00624-6)
54. Ooij W. J., Sabata A. Under-vehicle corrosion testing of primed zinc and zinc alloy-coated steels. *Corrosion*. 1990;46(2): 162–171. <https://doi.org/10.5006/1.3585083>
55. Lee H. H., Hiam D. Corrosion resistance of galvanized steel. *Corrosion*. 1989;45(10): 852–856. <https://doi.org/10.5006/1.3584993>
56. Dobias D., Pokorný P., Pernicová R. Evaluation of resistance of intermetallic Fe-Zn coating in the model environment as concrete pore solution. *Procedia Engineering*. 2017;172: 226–231. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.053>
57. 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;46(9): 2203–2220. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.032>
58. Pritzel dos Santos A., Manhabosco S. M., Rodrigues J. S., Dick L. F. P. Comparative study of the corrosion behavior of galvanized, galvanized and Zn55Al coated interstitial free steels. *Surface and Coatings Technology*. 2015;279: 150–160. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.046>
59. Rout T. K., Bandyopadhyay N., Venugopalan T., Bhattacharjee D. Mechanistic interpretation of electrochemical behaviour of galvannealing coating in saline environment. *Corrosion Science*. 2005;47(11): 2841–2854. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.005>
60. Hamlaoui Y., Pedraza F., Tifouti L. Corrosion monitoring of galvanized coatings through electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*. 2008;50(6): 1558–1566. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.02.010>
61. Thierry D., LeBozec N. Corrosion products formed on confined hot-dip galvanized steel in accelerated cyclic corrosion tests. *Corrosion*. 2009;65(11): 718–725. <https://doi.org/10.5006/1.3319098>
62. Sato Y., Azumi K. Transition of the corrosion protection mechanism of iron partially covered with zinc coating. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015;162(10): 509–514. <https://doi.org/10.1149/2.0241510jes>
63. El-Mahdy G. A., Nishikata A., Tsuru T. Electrochemical corrosion monitoring of galvanized steel under cyclic wet-dry conditions. *Corrosion Science*. 2000;42(1): 183–194. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00057-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00057-8)
64. Autengruber R., Luckeneder G., Hassel A. W. Corrosion of press-hardened galvanized steel. *Corrosion Science*. 2012;63: 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.048>
65. Winiarski J., Tylus W., Lutz A., De Graeve I., Szczygieł B. The study on the corrosion mechanism of protective ternary ZnFeMo alloy coatings deposited on carbon steel in 0.5 mol/dm³ NaCl solution. *Corrosion Science*. 2018;138: 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.011>
66. Almeida E., Morcillo M. Lap-joint corrosion of automotive coated materials in chloride media. Part 3 – Electrogalvanized steel/galvanneal interface. *Surface and Coatings Technology*. 2000;124(1): 44–52. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00625-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00625-8)
67. Padilla V., Alfantazi A. Corrosion performance of galvanized steel in Na₂SO₄ and NaCl solutions at subfreezing temperatures. *Corrosion*. 2013;69(2): 174–185. <https://doi.org/10.5006/0645>
68. Ishikawa T., Matsumoto K., Yasukawa A., Kandori K., Nakayama T., Tsubota T. Influence of metal ions on the formation of artificial zinc rusts. *Corrosion Science*. 2004;46(2): 329–342. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00155-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00155-0)
69. Ishikawa T., Murai M., Kandori K., Nakayama T. Structure and composition of artificially synthesized rusts of Zn-Fe and Zn-Ti alloys. *Corrosion Science*. 2006;48(10): 3172–3185. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.11.015>
70. Tanaka H., Fujioka A., Futoyu A., Kandori K., Ishikawa T. Synthesis and characterization of layered zinc hydroxychlorides. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007;180(7): 2061–2066. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.05.001>
71. Morimoto K., Tamura K., Anraku S., Sato T., Suzuki M., Yamada H. Synthesis of Zn-Fe layered double hydroxides via an oxidation process and structural analysis of products. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015;228: 221–225. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.04.045>
72. Tanaka H., Wakatsuki J., Kandori K., Ishikawa T., Nakayama T. Role of zinc compounds on the formation, morphology, and adsorption characteristics of β-FeOOH rusts. *Corrosion Science*. 2010;52(9): 2973–2978. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.010>
73. Rashwan S. M., Mohamed A. E., Abdel-Wahaab S. M., Kamel M. M. Electrodeposition and characterization of thin layers of Zn-Co alloys obtained from glycinate baths. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003;33: 1035–1042. <https://doi.org/10.1023/A:1026280109296>
74. Bahrololoom M. E., Gabe D. R., Wilcox G. D. Microstructure, morphology and corrosion resistance of electrodeposited zinc-cobalt compositionally modulated alloy multilayer coatings. *Transactions of the*

- IMF. 2004;82(1-2): 51–58. <https://doi.org/10.1080/00202967.2004.11871554>
75. Carpenter E. O. S., Farr J. P. G. Characterization of zinc-cobalt electrodeposits. *Transactions of the IMF*. 1998;76(4): 135–143. <https://doi.org/10.1080/00202967.1998.11871213>
76. Tian W., Xie F. Q., Wu X. Q., Yang Z. Z. Study on corrosion resistance of electroplating zinc-nickel alloy coatings. *Surface and Interface Analysis*. 2009;41(3): 251–254. <https://doi.org/10.1002/sia.3017>
77. Siitari D. W., Sagiya M., Hara T. Corrosion of Ni-Zn electrodeposited alloy. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*. 1983;23(11): 959–966. <https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.23.959>
78. Shastry C. R., Townsend H. E. Mechanisms of cosmetic corrosion in painted zinc and zinc-alloy-coated sheet steels. *Corrosion*. 1989;45(2): 103–119. <https://doi.org/10.5006/1.3577827>
79. 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;53(1): 35–47. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(92\)90101-F](https://doi.org/10.1016/0257-8972(92)90101-F)
80. Baldwin K. R., Robinson M. J., Smith C. J. E. The corrosion resistance of electrodeposited zinc-nickel alloy coatings. *Corrosion Science*. 1993;35(5-8): 1267–1272. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90347-J](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90347-J)
81. Ramanauskas R., Muleshkova L., Maldonado L., Dobrovolskis P. Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: Atmospheric and accelerated tests. *Corrosion Science*. 1998;40(2-3): 401–410. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00144-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00144-3)
82. Gavrila M., Millet J. P., Mazille H., Marchandise D., Cuntz J. M. Corrosion behaviour of zinc-nickel coatings, electrodeposited on steel. *Surface and Coatings Technology*. 2000;123(2-3): 164–172. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00455-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00455-7)
83. Byk T. V., Gaevskaya T. V., Tsybulskaya L. S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2008;202(24): 5817–5823. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.05.058>
84. Beltowska-Lehman E., Ozga P., Swiatek Z., Lupi C. Influence of structural factor on corrosion rate of functional Zn-Ni coatings. *Crystal Engineering*. 2002;5(3-4): 335–345. [https://doi.org/10.1016/S1463-0184\(02\)00045-X](https://doi.org/10.1016/S1463-0184(02)00045-X)
85. Fratesi R., Roventi G. Corrosion resistance of Zn-Ni alloy coatings in industrial production. *Surface and Coatings Technology*. 1996;82(1-2): 158–164. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02668-1](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02668-1)
86. Hino M., Hiramatsu K., Nishida N., Hiramatsu M., Kawasaki H. Effect of Co content on corrosion resistance of electroplated Zn-Co alloys from sulfate solutions. *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*. 1992;43(9): 873–877. <https://doi.org/10.4139/sfj.43.873>
87. De Lima-Neto P., Correia A. N., Colares R. P., Araujo W. S. Corrosion study of electrodeposited Zn and Zn-Co coatings in chloride medium. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2007;18: 1164–1175. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532007000600010>
88. Lichušina S., Chodosovskaja A., Sudavicius A., ... Juzeliunas E. Cobalt-rich Zn-Co alloys: electrochemical deposition, structure and corrosion resistance. *Chemija*. 2008;19(1): 25–31.
89. Stein M., Owens S. P., Pickering H. W., Weil K. G. Dealloying studies with electrodeposited zinc-nickel alloy films. *Electrochimica Acta*. 1998;43(1-2): 223–226. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00228-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00228-4)
90. Hagi, H., Inokuchi K., Hayashi Y., Higashi K. Corrosion process of Zn-Co, Zn-Fe and Zn-Ni alloy electroplatings. *Tetsu-to-Hagane*. 1987;73(14): 1730–1737. https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.73.14_1730
91. Felloni L., Fratesi R., Quadrini E., Roventi G. Electrodeposition of zinc-nickel alloys from chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1987;17: 574–582. <https://doi.org/10.1007/BF01084132>
92. 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;29(4): 299–304. <https://doi.org/10.1179/000705994798267557>
93. Fedrizzi L., Ciaghi L., Bonora P. L., Fratesi R., Roventi G. Corrosion behaviour of electrogalvanized steel in sodium chloride and ammonium sulphate solutions; a study by EIS. *Journal of applied electrochemistry*. 1992;22(3): 247–254. <https://doi.org/10.1007/BF01030185>
94. Hosny A. Y., El-Rafei M. E., Ramadan T. A., El-Gafari B. A., Morsy S. M. Corrosion resistance of zinc coatings produced from a sulfate bath. *Metal Finishing*. 1995;93(11): 55–59. [https://doi.org/10.1016/S0026-0576\(05\)80050-9](https://doi.org/10.1016/S0026-0576(05)80050-9)
95. Short N. R., Abibsi A., Dennis J. K. Corrosion resistance of electroplated zinc alloy coatings. *Transactions of the IMF*. 1989;67(1): 73–77. <https://doi.org/10.1080/00202967.1989.11870845>
96. Kawafuku J., Katoh J., Toyama M., Ikeda K., Nishimoto H., Satoh, H. Properties of zinc alloy coated steel sheets obtained by continuous vapor deposition pilot-line. *SAE Technical Paper*. 1991;912272. <https://doi.org/10.4271/912272>
97. Mosavat S. H., Shariat M. H., Bahrololoom M. E. Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn-Ni alloy coatings. *Corrosion Science*. 2012;59: 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.012>

98. Kwon M., Jo D., Cho S. H., ... Park J. M. Characterization of the influence of Ni content on the corrosion resistance of electrodeposited Zn–Ni alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2016;288: 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.01.027>

99. Boshkov N., Petrov K., Vitkova S., Nemska S., Raichevsky G. Composition of the corrosion products of galvanic alloys Zn–Co and their influence on the protective ability. *Surface and Coatings Technology*. 2002;157(2-3): 171–178. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00161-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00161-5)

100. Karahan I. H., Çetinkara H. A. Study of effect of boric acid on Zn–Co alloy electrodeposition from acid baths and on composition, morphology and structure of deposit. *Transactions of the IMF*. 2011;89(2): 99–103. <https://doi.org/10.1179/174591911X12968393517774>

101. Tanaka H., Moriwaki N., Ishikawa T., Nakayama T. 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;26(2): 612–617. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.01.010>

102. Ortiz Z. I., Díaz-Arista P., Meas Y., Ortega-Borges R., Trejo G. Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn–Co and Zn–Mn alloys coatings. *Corrosion Science*. 2009;51(11): 2703–2715. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.002>

103. Zhang-mi T., Zhe-long Y., Mao-zhong A., Wen-liang L., Jing-shuang Z. Research on the structure and the corrosion resistance of Zn–Co alloy coating. *Transactions of the IMF*. 1999;77(6): 246–247. <https://doi.org/10.1080/00202967.1999.11871293>

104. Ivaskevicius E., Selskis A., Sudavicius A., Ramanauskas R. Dealloying of electrodeposited zinc nickel alloy coatings. *Chemija*. 2001;12: 204–209.

Информация об авторах

Бирюков Александр Игоревич, к. х. н., доцент кафедры аналитической и физической химии, Челябинский государственный университет (Челябинск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4020-8450>

BiryukovAI.csu@yandex.ru

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., с. н. с. лаборатории органических добавок для процессов химического и электрохимического осаждения металлов и сплавов, применяемых в электронной промышленности, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>

ok@chem.vsu.ru

Батманова Татьяна Викторовна, ст. преподаватель кафедры аналитической и физической химии (Челябинск, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-8049-0940>

batmanovatt@gmail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2023; одобрена после рецензирования 17.04.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.03.2024.