



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „НЕОРГАНИЧНИ И ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ПРОИЗВОДСТВА”

инж. Димка Иванова Иванова

**АМОРФНО И КРИСТАЛНО ФОСФАТИРАНЕ НА ЦИНКОВИ
ПОВЪРХНОСТИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научно направление 5.10. *Химични технологии*

научна специалност

Химично съпротивление на материалите и защита от корозия

Научни ръководители: 1. доц. д-р инж. Людмил Борисов Фачиков
2. проф. дхн инж. Райчо Георгиев Райчев

Научно жури: 1. доц. д-р инж. Илия Христов Гаджов – председател
2. проф. дтн инж. Цвети Богданов Цветков – рецензент
3. доц. д-р инж. Рашко Стефанов Рашков – рецензент
4. проф дхн инж. Райчо Георгиев Райчев
5. доц. д-р инж. Максим Ганчев Ганчев

София, 2015 г.

Дисертационният труд е написан на 146 страници, съдържа 72 фигури, 20 таблици и 19 приложения. Цитирани са 166 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Неорганични и електрохимични производства”, състояло се на 18.12.2014г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 30.03.2015 г. от 14 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

УВОД

Цинкът е широко използван в строителството и промишлеността, най-вече като защитно покритие на желязовъглеродни сплави. Приложението му в инженерната практика самостоятелно е ограничено, поради незадоволителните му физикомеханични показатели. В промишлеността, освен като защитно покритие, цинкът се използва и за получаване на различни сплави, както и за протектори при електрохимичната защита. Поцинковането е разглеждано като един от най-важните и икономически ефективни начини за защита на въглеродните стомани от корозия. Освен това, поцинковането на тези метали предлага уникална комбинация от: висока якост, пластичност, ниско тегло, естетизъм, рециклируемост, ниска цена – несравнимо с никой друг материал.

Процесът на образуване на конверсионни покрития представлява получаване и регулиране на филм/слой върху металната повърхност, който е здраво свързан с нея, практически е неразтворим във вода и има електроизолационни свойства. В зависимост от вида на обработката, конверсионните покрития могат да бъдат използвани за: основа преди боядисване; осигуряване на декоративна защита; получаване на антикорозионен слой; абсорбиране на омаслителите/лубрикантите и др.

Напоследък е фокусиран голям интерес върху развитието на нови технологии, засягащи проектирането, подобряване на съществуващите и разширяване приложението на конверсионните покрития, които да заменят токсичните и вече забранявани хроматни Cr(VI) - обработки. Между най-обещаващите кандидати са фосфатите, молибдатите, перманганатите и волфраматите. Обработките на база цериеви и циркониеви съединения, Cr(III) -хроматиране и силан - полимерите, са също разглеждани като потенциални възможности.

В последните години значително се разшири производството на поцинкована ламарина с нанесени върху нея лаковобояджийски и полимерни покрития. Показателят, който определя качеството на такива покрития, е адхезията им към металната повърхност. Тъй като адхезията на лаковобояджийските и полимерните покрития с метала има физикомеханична природа, решаващи характеристики са грапавостта и повърхностното напрежение. Затова най-добрата подготовка на повърхността преди нанасянето на органичните покрития е фосфатирането, което 3-4 пъти увеличава грапавостта на повърхността и нейното повърхностно напрежение. То обезпечава адхезия към цинка дори и за материали, притежаващи високо повърхностно напрежение, като например полиетилен, полипропилен и др.

Фосфатирането е един от най-важните методи за повърхностна обработка на металите и редица съвременни финишни технологии са невъзможни без него. Главните

области на приложение на фосфатирането са: защита от корозия, без последваща обработка; защита от корозия, заедно с импрегниране с масла, восъци, бои; защита от корозия, заедно с органични покрития (лакове, бои, полимери); улесняване на студено извършвани деформационни операции (изтегляне на телове, тръби, дълбоко изтегляне); подобряване на свойствата под налягане на листовата стомана; подобряване на сработването на триещи се повърхности; за електроизолация на метални повърхности.

В предлаганата дисертация са представени резултатите, получени при изследването на новоразработени препарати за аморфно и кристално фосфатиране на цинкови повърхности. Изучавани и оптимизирани са главните параметри на фосфатиращите процеси – концентрация, температура, времетраене и други. Получени са данни за състава, структурата, устойчивостта и защитната способност на получаваните фосфатни филми. Предложени са технологии за промишлено фосфатиране на цинк и негови сплави, които са внедрени в практиката.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

ЦЕЛТА на представения за обсъждане дисертационен труд е изследване на новоразработени препарати за аморфно и кристално фосфатиране на цинкови повърхности – определяне и оптимизиране на управляващите фосфатиращите процеси параметри, изучаване на получаваните фосфатни покрития и тяхната защитна способност.

За изпълнение на целта, бяха поставени за решаване следните **ЗАДАЧИ**:

- Да се определят най-важните параметри на фосфатиращите препарати: плътност, рН, проводимост, киселинен капацитет.
- Да се изследва влиянието на състава, концентрацията, температурата и рН на фосфатиращите разтвори, катодната поляризация и времетраенето на процеса върху скоростта на получаване на фосфатните покрития.
- Да се определи състава, структурата и грапавостта на получаваните фосфатни покрития.
- Да се определи устойчивостта и защитната способност на фосфатните покрития.
- Да се предложат и внедрят в практиката технологии за аморфно и кристално фосфатиране на цинк и неговите сплави.

МАТЕРИАЛИ, ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ УСЛОВИЯ И МЕТОДИ

Опитни образци. Използваните опитни образци (от листова нисковъглеродна стомана) са поцинковани по технология, описана в т. 3.5. Размер и вид на образците:

За *гравиметричните изследвания* образците са с формата на диск (диаметър 26 mm, дебелина 1 mm) и работна повърхност с площ $S = 0.1 \text{ dm}^2$.

За *електрохимичните изследвания* образците представляват изолирана пластина, върху която е фиксирана работната повърхност (1 cm^2), като е използван размер, съгласно стандарт ISO/FDIS 17475.

За всички *физични методи* образците представляват квадрат със страна 10mm и дебелина 1 mm.

При двата метода за *определяне на корозионна устойчивост*, образците представляват квадратна пластина със страна 50 mm и дебелина 1 mm.

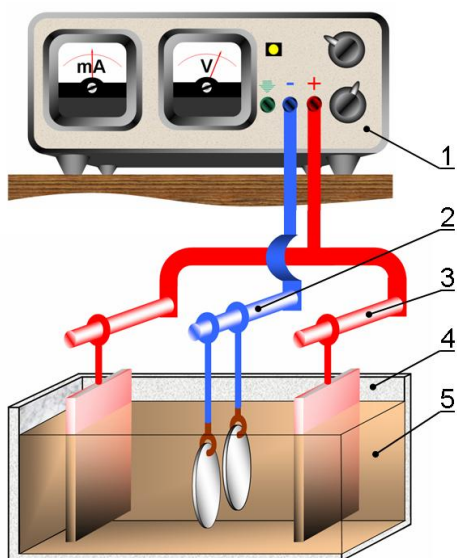
Поцинковане на стоманени образци. Апаратурата за галванично нанасяне на цинкови покрития е показана схематично на фиг. 3.8. Тя се състои от катод и два цинкови анода 3. Във ваната 4 се налива електролита 5. Покриваният образец 2 от стомана (катод) се свързва към източника на постоянен ток 1. Необходимото напрежение между анода и катода обикновено е в границите от 2 – 16 V.

Хлоридните електролити се използват за покриване на лентови и листови изделия. Те се отличават с добра електропроводимост, което допуска прилагането на високи плътности на тока. Освен основните компоненти – солите на отлагания се метал, електролитът съдържа съединения, които повишават неговата електропроводимост или регулират pH, както и ПАВ, влияещи на структурата на отлагания метал и др.

В настоящата дисертационна работа поцинковането на образците е извършено в амониево-хлориден електролит.

Състав и режим на работа:

цинков хлорид	$60-80 \text{ g l}^{-1}$
амониев хлорид	150 g l^{-1}
борна киселина	30 g l^{-1}
AZ-1	40 ml l^{-1}
AZ-2	4 ml l^{-1}
i_k	$1 \div 3 \text{ Adm}^{-2}$
температура	$20 \div 25 \text{ }^\circ\text{C}$
pH	$4.5 \div 5.5$



Фиг. 3.8. Схема на лабораторната апаратура за галванично получаване на Zn-покрития: 1-източник на постоянен ток; 2-катоди; 3-аноде; 4-вана; 5-електролит.

Опитните образци се обезмасляват в 5 % разтвор на KAF-09OD при температура 70-80°C, за 20-30 min. Мият се с вода. Следва байцване в 18% HCl с добавен инхибитор KAF-45IK, при температура 25°C и време 5-10 min. Следва миене и потапяне във ваната за цинкуване.

Работни среди и условия. Работните среди, в които са получавани покритията, са водни разтвори на препарати за *аморфно фосфатиране*: KAF-09OF и за *кристално фосфатиране*: KAF-101ZT, KAF-90ZN, KAF-90ZC и KAF-90ZM. Препаратите за фосфатиране представляват течни концентрирани разтвори на съдържащите се в тях компоненти - кисели фосфати на алкални или тежки метали, свободна фосфорна киселина, соли и комбинация от повърхностноактивни умокрящи вещества, диспергатори, ускорители, стабилизатори и др.

Работните условия са както следва:

А. Аморфно фосфатиране:

<i>без катодна поляризация</i>	<i>при галваностатичен режим</i>
концентрация: 5.0;10.0 и 15.0 об. %	концентрация: 15.0 об. %; pH - 4.0
температура: 20.0; 40.0 и 60.0 °C	температура: 20.0; 40.0 и 60.0 °C
pH: 2.0; 4.0 и 6.0	плътност на тока: 0.3 и 0.5 A/dm ²
времетраене: 0.5;1.0;3.0 и 5.0 min	времетраене: 0.5; 1.0; 3.0 и 5.0 min

Б. Кристално фосфатиране:

концентрация: 5.0; 10.0 и 15.0 об. %;
температура: 20.0; 40.0 и 60.0 °C;
времетраене: 5.0; 7.5;10.0; 12.5;15.0 min.

Работните/моделните среди, за електрохимичното охарактеризиране на покритията, подбрани по литературни данни и стандарти, са:

0.6 M NaCl; 0.01 M NaCl; 0.6 M NH₄NO₃

Работните разтвори за повърхностна обработка на образците, преди галванично нанасяне на цинковото покритие и преди получаване на фосфатните покрития са:

Преди галванизиране:

1. Обезмасляване: KAF-09 OD, 5 об. %;
2. Байцване: 18 % HCl, с добавяне на инхибитор KAF-45 IK.

Обработка преди получаване на фосфатните покрития:

аморфно фосфатиране

Просветляване: KAF-50 BA

кристално фосфатиране

Просветляване: KAF-50 BA

Активиране: 0.3% H₂C₂O₄

Повърхността на предварително поцинкованите образци, преди получаване на фосфатните покрития, се обработва по следния начин:

аморфно фосфатиране - образците се просветляват при 25°C за време 1 min;

кристално фосфатиране - образците се просветляват при 25°C за време 1 min и се активират при 25°C за време 20 s в съответните разтвори.

След всяка обработка следва процес на миене с течаща вода.

Измереният обем от препаратите за фосфатиране се долива с необходимото количество вода в стъклена чаша и се разбърква до пълно хомогенизиране. Полученият разтвор се temperира до зададената температура и обработените образци се потапят в него. След определеното време за експониране в средата, образците се изваждат от разтвора, мият се с течаща вода и внимателно се подсушават.

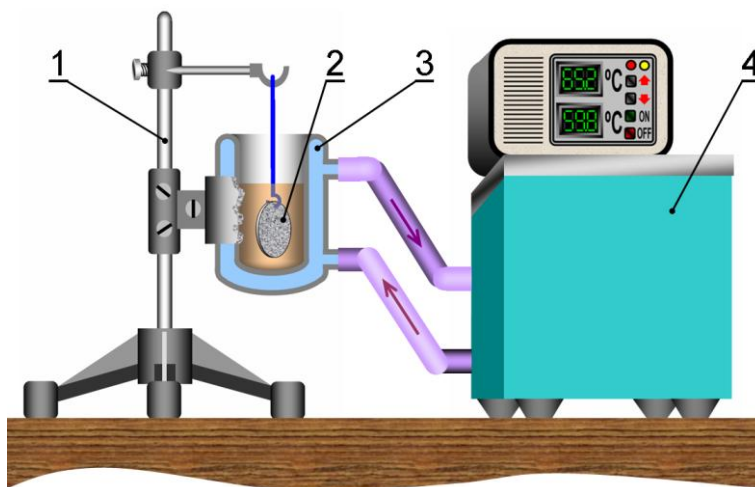
Гравиметричният метод е приложен за изследване кинетиката на образуване на фосфатните покрития и за установяване закономерностите на процесите на зараждане и нарастване на покритията, в зависимост от влиянието на различни фактори.

Същността на метода се състои в измерване масата на опитните образци преди фосфатиране m_1 , след получаване на покритието m_2 и след неговото отстраняване – m_3 , в грамове, g. Използвани са следните формули:

$$M_1 = \frac{m_2 - m_3}{S}, \text{ g m}^{-2}; M_2 = \frac{m_1 - m_3}{S}, \text{ gm}^{-2}; M_3 = \frac{m_2 - m_1}{S}, \text{ gm}^{-2}$$

където: M_1 – маса или както още е прието да се нарича, дебелина на фосфатното покритие; M_2 – разтвореното количество метал на подложката; M_3 – промяна на масата на опитния образец при фосфатиране; S – площ на образца, m^2 .

Принципна схема на апаратурата е показана на фиг.3.1.

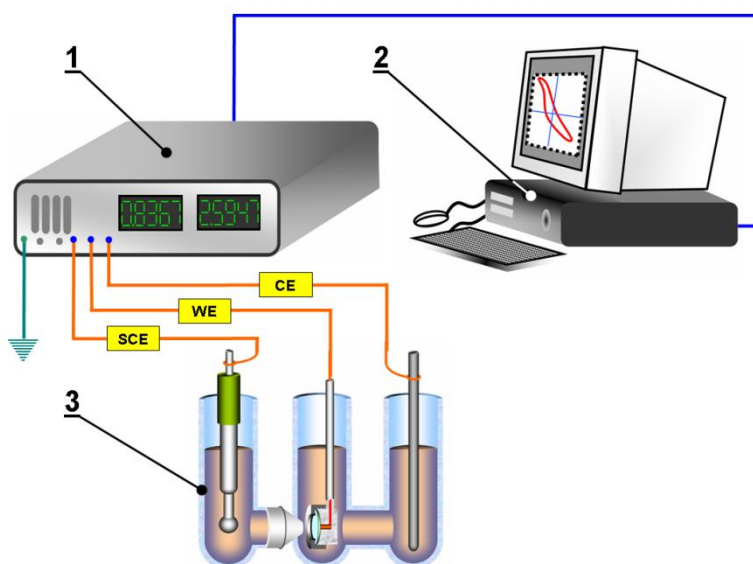


Фиг.3.1. Схема на апаратурата за фосфатиране: 1 - държач на клетката; 2 - образец за фосфатиране; 3- стъклена клетка; 4 - термостат-креостат HAAKE F3-K

Измерване на електродни потенциали при отворена верига. При потапяне на метали и метални покрития в електролитни среди се установяват неравновесни електродни потенциали – т.нар. корозионни потенциали. Последните, макар и да не са абсолютен показател за устойчивостта, по тяхната стойност и промяната им с времето може да се получи важна информация за характера на корозионния процес и за поведението на металите и покритията в различни среди и условия.

По големината на измервания корозионен потенциал може да се съди за характера на корозионния процес и да се установи, коя от електродните реакции определя скоростта на корозия. Ако потенциалът е близък по стойност до потенциала на предполагаемия аноден процес означава, че корозията се контролира от скоростта на катодната реакция. Обратно, ако потенциалът е по-близък до този на катодния процес, корозията се контролира от скоростта на анодната реакция.

Поляризационен потенциодинамичен метод. Поляризационните методи, осъществявани с помощта на потенциостати, са много удобни за електрохимични и корозионни изследвания. С тяхна помощ могат да се изучават всички реални зависимости между потенциала и скоростта на реакцията (плътност на тока). От поляризационните криви, снети потенциостатично или потенциодинамично, могат да бъдат определени различни корозионно-електрохимични параметри (скорост на корозия, корозионен потенциал и др.), както и параметри на пасивното състояние на метала (критичен потенциал на пасивация, потенциал на пълна пасивация, ток на пасивация, ширина на пасивната зона и др.).



Фиг. 3.2. Схема на апаратурата за поляризационните изследвания:
1-Potentiostat/Galvanostat, Model 263A; 2-софтуерно управление PowerCORR®;
3-триелектродна електрохимична клетка: WE- работен електрод,
CE-поляризиращ електрод, SCE –сравнителен каломелов електрод

При електрохимичните изследванията е използвана комплексна автоматизирана апаратура **EG&G Princeton Applied Research, Potentiostat/Galvanostat, Model 263A**, със специализиран софтуерен пакет **PowerCORR®**. Схема на опитната установка е представена на фиг.3.2.

Сканираща електронна микроскопия (SEM). Сканиращата електронна микроскопия понастоящем е най-използвания метод за изследване топографията на повърхността. При този метод, фино фокусиран лъч електрони сканира повърхността и се измерва вторичния поток електрони, отделени от облъчвания образец. Този поток зависи директно от ъгъла между първичния лъч и изследваната повърхност. Така формираната картина представя топографията на повърхността. Сканиращият електронен микроскоп достига разделителна способност до няколко nm.

Апаратура: Анализите са проведени на сканиращ електронен микроскоп **JEOL JSM6390 (Japan)**, оборудван със сканираща система с ултрависока резолюция (ASID-3D).

Енергийно-дисперсивна спектроскопия (EDS). Енергийно-дисперсивната спектроскопия е локален рентгеноспектрален анализ, който позволява качествено и количествено определяне състава на повърхностни микрообеми, от порядъка на няколко μm^3 . Възбуждането на рентгеновото лъчение в образца се осъществява с помощта на тънко фокусиран сноп електрони, енергията на които определя големината на анализирания обем. Енергийно-дисперсивната спектроскопия е приложима за елементи с атомен номер от 4 (Be) до 92 (U). Минималното количество, което може да бъде регистрирано е около 0.1 %.

Апаратура: Анализите са проведени на сканиращ електронен микроскоп **JEOL JSM 6390 (Japan)**, който има оборудване за *Енергийно-дисперсивна спектроскопия EDS*

Рентгенофлуоресцентен анализ (XRF). Рентгенофлуоресцентният анализ се основава на измерване възбуденото с фотони вторично (флуоресцентно) рентгеново излъчване, което съгласно *закона на Мозли* е специфично за всеки елемент. Пробата се подлага на въздействие с лъчение от рентгенова тръба. Ако лъчението е с достатъчна енергия, в резултат на избиване на електрони от вътрешните слоеве, атомите преминават във възбудено състояние. При заемане на свободните места от електрони от външните електронни слоеве, възбудените атоми преминават в стабилно състояние, което се съпровожда с излъчване на характерна за всеки елемент флуоресценция.

Чрез XRF качествено и количествено могат да се определят всички химични елементи с атомен номер по-голям от 11, като по принцип всяка проба (течна или твърда),

независимо от формата и размерите, може да бъде анализирана без разрушаване. Това е едно от важните предимствата на метода.

Апаратура: ED200, Oxford Instruments.

Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). XPS позволява непосредствено да се изследват електроните, разположени както във валентните, така и в по-вътрешните електронни слоеве, където се съдържа много химическа информация. Това се постига главно, посредством фотоелектричен процес.

Апаратура: Escalab II system (England) с AlK_{α} лъчение (с енергия $h\nu = 1486.6$ eV) и максимална инструментална резолюция ~ 1 eV.

Рентгенофазов анализ (XRD). Рентгенофазовият анализ е широко използван метод за идентифициране на фазовия състав на метали и метални покрития. Той позволява да се определят количествено фазите в системите, техния химичен състав, строежа на елементарната клетка на фазата и други. Този метод е основан на явлението *дифракция* на рентгеновите лъчи при преминаването им през дадено вещество.

Всяка кристална фаза дава индивидуална неповторима картина на рефлексите и тяхната интензивност. За да се определи дадена фаза чрез РФА, нейното съдържание в общото количество на сместа, трябва да не е по-малко от 1 – 3 %.

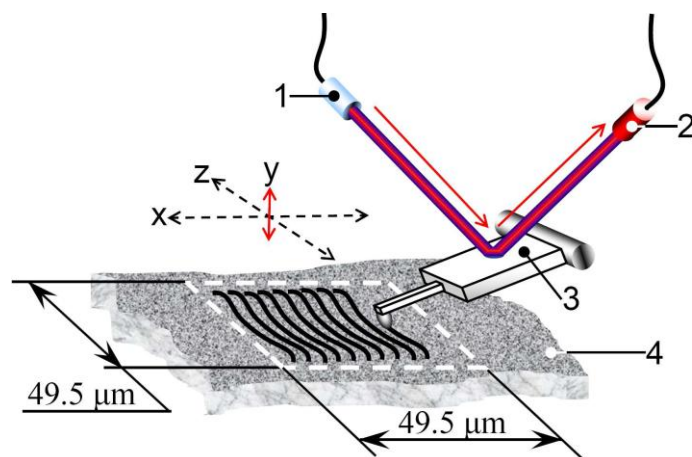
Апаратура: Рентгенов дифрактометър **Philips APD-15 (1030)**, със система за фокусиране Bragg-Brentano.

Атомно - силова микроскопия (AFM). Атомно-силовата микроскопия се използва за определяне топографията на повърхността на изследвания материал чрез директен контакт между повърхността на образеца и острието на сонда, монтирана на края на микроскопична гредка. С подобряване на възможностите на AFM, вниманието се фокусира върху силите на взаимодействие между образеца и острието, което води до използване на микроскопа като апарат за прилагане на сила върху повърхността. В този режим, наречен силов режим, AFM отчита силите на взаимодействие като функция на вертикалното разстояние преминало от острието, спрямо повърхността на образеца.

Принципната схема на атомносилов микроскоп е представена на фиг.3.3.

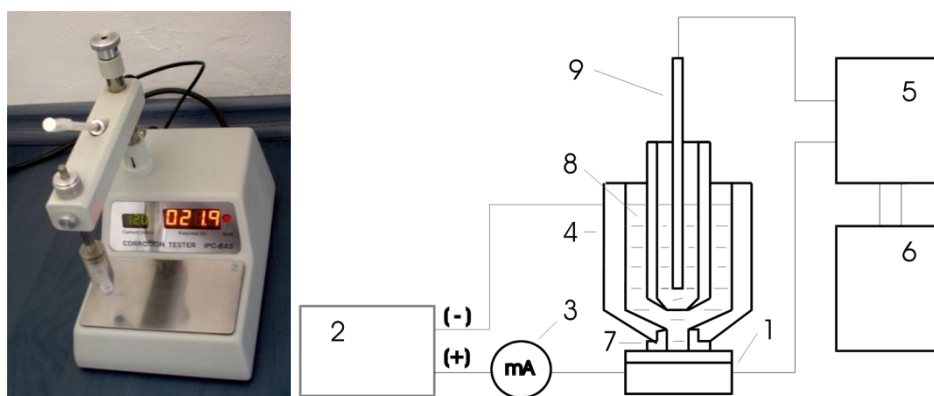
Използвани са силиконови конзоли с 30 nm алуминиево огледално покритие. Силата на съприкосновение на конзолата с образеца е в обхват от 1.5 до 15 N/m и резонансна честота 150 kHz. Радиусът на типчето е не по-малко от 10 nm. Сканирането на пробата започва от 1 Hz. Направени са най-малко три измервания на проба. Резултатите са обработени количествено чрез **WSxM5.0 Develop 3.0Software**.

Апаратура: Анализите са извършени на атомно-силов микроскоп **NanoScope V system (Veeco Instruments Inc.)**.



Фиг.3.3. Схематично представяне на AFM: 1- лазерен източник; 2- светлинен чувствителен елемент; 3- работен накрайник; 4- повърхност на образеца

Електрохимично определяне защитните свойства на покрития върху поцинковани образци. Методът се основава на измерване максимума на анодния потенциал $E_{A_{\max}}$, по време на галваностатична поляризация в подходящ електролит ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$: $6+94 \text{ g l}^{-1}$). Анодните отнасяния на покритията показват, че по-добрите корозионно-защитни свойства съответстват на по-висок максимум на анодния потенциал. Това съотношение осигурява възможност за изчисляване на корозионното съпротивление чрез измерване максимума на анодния потенциал на дефинирана малка повърхност от пробата за няколко минути, веднага след тяхното получаване.



Фиг.3.7. Външен вид на Corrosiontester и схема на клетката за измерване:
 1- образец; 2-галваностат; 3-милиамперметър; 4-тяло на клетката;
 5- компютризирана апаратура за снемане и обработка на данните; 6-принтер;
 7-уплътнител/ държател, който осигурява контакта между електролита и образеца;
 8-електролит, съдържащ $6 \text{ g l}^{-1} \text{ NaCl}$ и $94 \text{ g l}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$; 9 – сравнителен електрод

Апаратура: За охарактеризиране анодното отнасяне на изследваните покрития е използван апарат **Corrosiontester**, разработка на ИФХ към БАН (фиг. 3.7). Зависимостта

аноден потенциал-време, е записвана с помощта на **EG&G Princeton Applied Research, Potentiostat/Galvanostat, Model 263A** и обработвана с корозионен софтуер **Softcorr II**.

Корозионни изпитвания в неутрална солена мъгла (NSS). Корозионните изпитвания в неутрална солена мъгла (NSS) са проведени съгласно БДС ISO 9227; ISO 9227; ASTM B – 117 – 03; DIN 50021. Изпитването в камерата с NSS продължава не по-малко от 4 цикъла по 24 часа, т.е. общо 96 часа. След всеки цикъл се прави оценка за корозионна устойчивост (в случая корозия на покритието) и корозионно-защитна способност (корозия на стоманената подложка), включително и снимки за документиране на външния вид на образците. За по-добро диференциране на отделните серии (в този случай), корозионните изпитвания могат да бъдат продължени и след 4-я цикъл, но не повече от 8 цикъла общо.

Апаратура: Корозионните изпитвания се провеждат в камера за солена мъгла модел **VSN 1000 (Heraeus-Vötsch GmbH, Germany)**.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

АМОРФНИ ФОСФАТНИ ПОКРИТИЯ

В Таблица 4.1.1 са представени стойностите на най-важните показатели, характеризиращи препарата, с който са приготвени работните разтвори за аморфно фосфатиране на опитните образци: плътност, ρ ; pH; проводимост, σ ; обща, K_O и свободна, K_C киселинност.

Таблица 4.1.1

Показатели на фосфатирания препарат

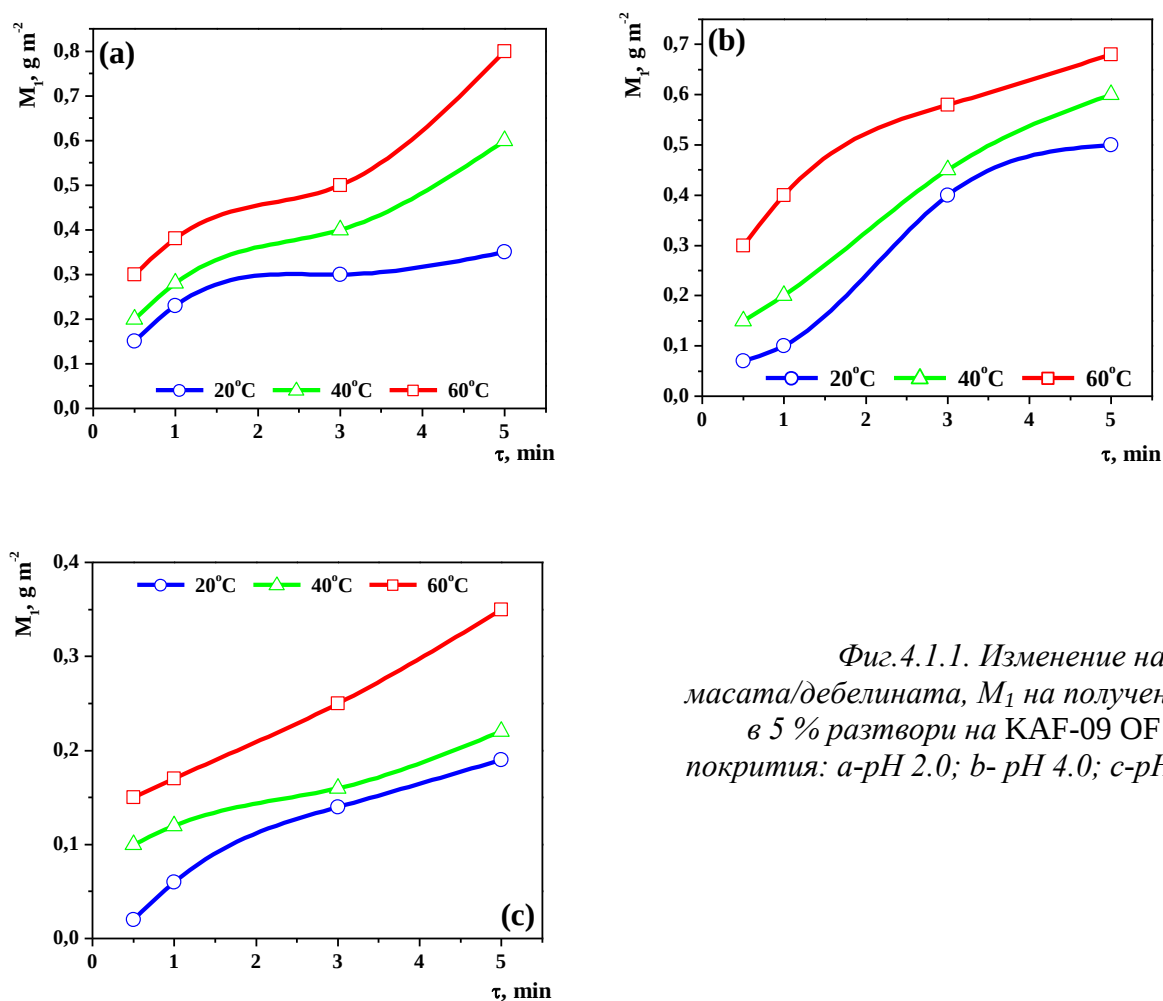
<i>Препарат</i>	$\rho, \text{g cm}^{-3}$	pH	$\sigma, \text{mS cm}^{-1}$	K_O	K_C
<i>KAF-09OF</i>	1.2÷0.02	4.5÷4.6	62.0÷63.0	205÷215	8÷10

С помощта на *гравиметрични изследвания* е измервано изменението на масата/дебелината на обработените в разтвори на KAF-09 OF поцинковани образци преди и след отстраняване на формираните върху цинковата повърхност фосфатни покрития.

На фиг.4.1.1. са представени зависимостите M_1 - τ , получени в 5 %-ни водни разтвори на препарата KAF-09 OF, при различни стойности на pH и на температурата в указаните по-горе диапазони.

От хода на кривите следва, че дебелината/масата на формиращите се върху поцинкованата стоманена повърхност филми, нараства с времето. Повишаването на температурата на разтвора от 20°C до 60°C води до увеличаване на масата/дебелината на

покритията за всички стойности на рН – с най-голяма дебелина са покритията при 60°C. При рН 2.0 и 4.0 се получават сравнително еднакви по дебелина/маса покрития, докато при рН 6.0 те са около 2 пъти по-тънки, за всички температури на разтворите. Последното може да се обясни с по-слабото разтваряне на цинковата повърхност в по-слабо агресивните разтвори с рН 6.0, което има важно значение при процесите на зараждане и нарастване на конверсионните фосфатни покрития.



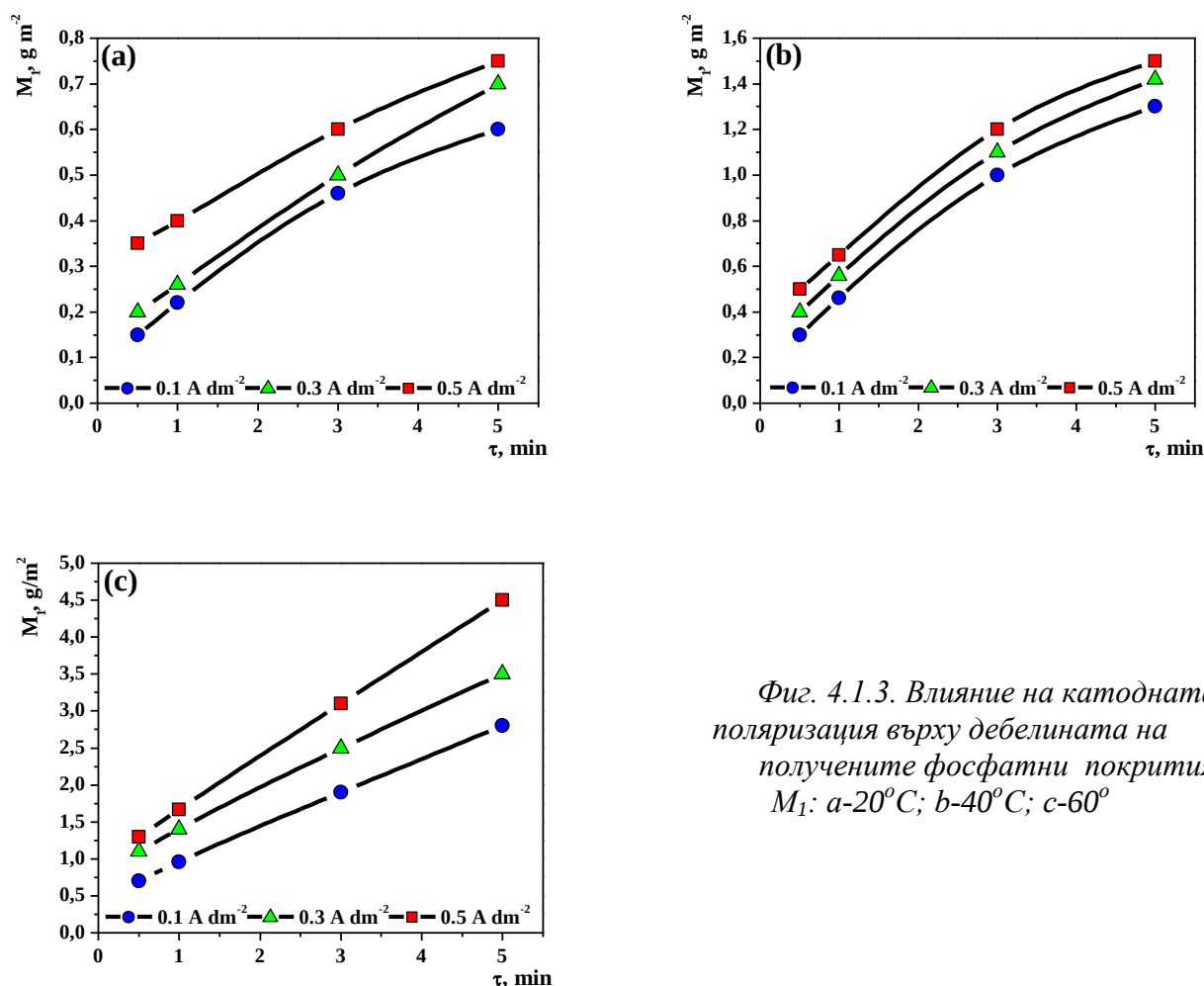
Фиг.4.1.1. Изменение на масата/дебелината, M_1 на получените в 5 % разтвори на KAF-09 OF покрития: а-рН 2.0; б- рН 4.0; с-рН 6.0

Получаваните фосфатни покрития са с бледо-син, зелено-лилав, жълтеникав и жълто-кафяв цвят в зависимост от посочените по-горе условия на тяхното формиране. С най-добра равномерност и плътност на цвета са покритията, получени при рН 4.0. Например, при 25°C – ясен лилав цвят; при 40°C – светло син, хомогенен цвят; при 60°C – син цвят.

Характерът на зависимостите M_1 - τ , получени в 10 % - разтвори, при различни рН и температури, е аналогичен на тези, получени в 5 % разтвори (фиг. 4.1.1). И тук, масата/дебелината на покритията се увеличава с времето и с повишаване на температурата. При рН 6.0 се формират по-тънки покрития.

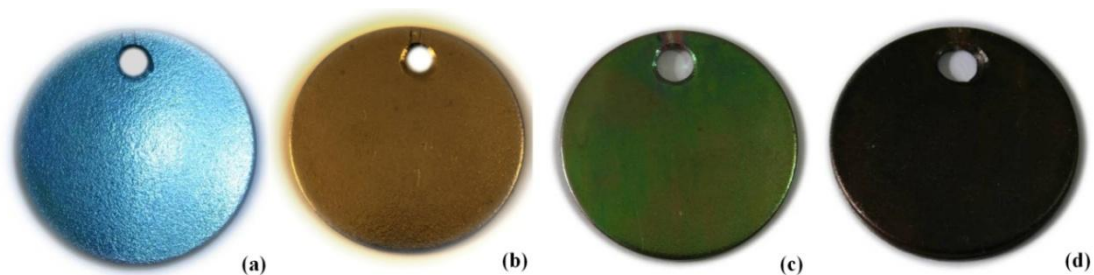
Като цяло може да се отбележи, че при най-високата изследвана концентрация (15 %) на разтвора, се получават покрития с най-малка маса, при еднакви други условия. Най-вероятно обяснение за това е, че с увеличаване концентрацията на средата се повишават и скоростите на зародишообразуване и на нарастване на покритията, в резултат на което цинковата повърхност се запълва ускорено с фосфатния филм и следователно, се изолира по-бързо от разтвора.

Влиянието на *катодната поляризация* (0.1 ; 0.3 и 0.5 A dm^{-2}) върху масата/дебелината на фосфатните конверсионни покрития, получени в 5 % разтвори на KAF-09OF, pH 4.0 и температури 20.0 , 40.0 и 60.0°C е представено на фиг. 4.1.3.



Фиг. 4.1.3. Влияние на катодната поляризация върху дебелината на получените фосфатни покрития, M_1 : a- 20°C ; b- 40°C ; c- 60°

От фигурата се вижда, че масата/дебелината на получаваните покрития нараства с времето и с плътността на поляризиращия ток, при всички изследвани температури. При 40°C дебелината/масата на покритията е около 2 пъти, а при 60°C – близо 3 пъти по-голяма, в сравнение с тази, получена при 20°C . На фиг. 4.1.4. са показани фотографии на някои от най-характерните цветове на получаваните покрития, а в Таблица 4.1.2 са представени и условията, при които те се получават.



Фиг. 4.1.4. Фотографии на аморфни фосфатни покрития: а-син; б-жълт; в-зелен; д- черен

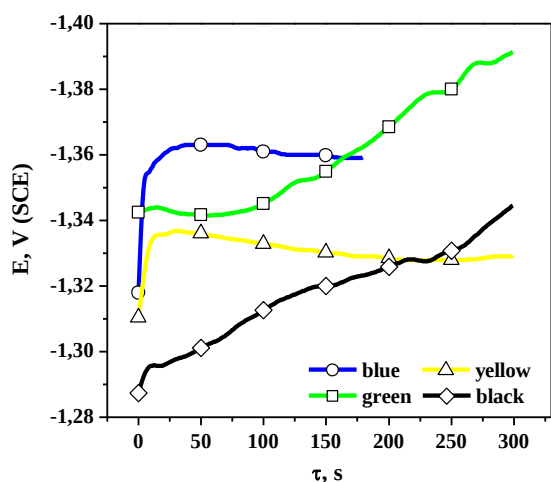
Таблица 4.1.2

Условия на получаване на фосфатни покрития с различни цветове

Цвят на покритието	Температура, °C	Плътност на тока, A dm ⁻²	Време, min
син	20	0.3	3
жълт	20	0.3	5
зелен	40	0.5	5
черен	60	0.5	5

Измерването на **електродните потенциали** е извършено по методиката, описана в точка 3.1.2.1 на дисертацията. Потенциалите са снемани по време на формиране на аморфните фосфатни покрития и при тестване на последните в моделни среди, чиито състави са посочени в т. 3.3.

На фиг.4.1.5 е показано изменението на електродните потенциали по време на катодно галваностатично получаване на аморфните фосфатни покрития. Вижда се, че след първоначалното рязко отместване на потенциала в отрицателна посока (~ 10 - 15 s), следва задържането му за по-кратко или по-дълго време при сравнително постоянна стойност за различните условия на получаване, което е указание за уплътняване на покритията.

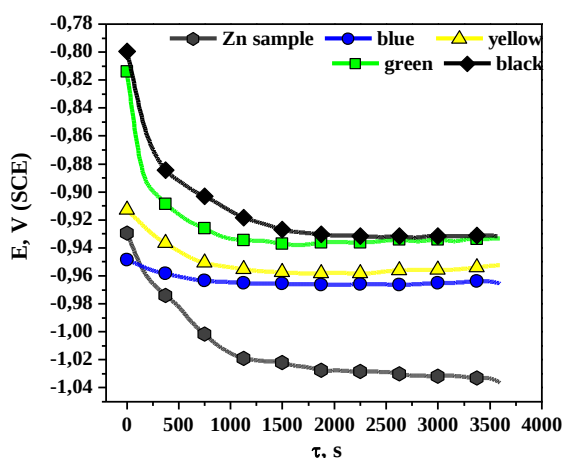


Фиг.4.1.5. Зависимости потенциал-време, при катодно галваностатично получаване на аморфни фосфатни покрития

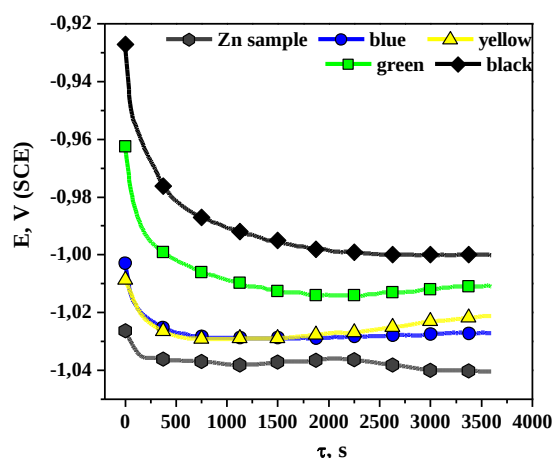
За покритията с по-голяма маса/дебелина, (зелен и черен цвят) постепенно потенциалът се измества към по-отрицателни стойности. Последното най-вероятно се дължи на това, че тези покрития са по-дебели и силно набраздени/напукани, при което се открива цинковата повърхност на подложката, която е с по-отрицателен потенциал.

Корозионната устойчивост, респ. защитната способност, на аморфните фосфатни покрития е определяна в моделни водни разтвори на NaCl с концентрации 0.01M и 0.6M, и NH_4NO_3 с концентрация 0.6M. Самото изпитване се състои в потапяне на фосфатираните образци в разтворите на NaCl и NH_4NO_3 . Покритието се определя като устойчиво, ако за един час (емпирично общоприет) не настъпват изменения на повърхността или оцветяване на разтвора. Едновременно с това изпитване е измерван корозионния потенциал на образците, като за сравнение е показано и изменението на потенциала на нефосфатирани образци в същите среди.

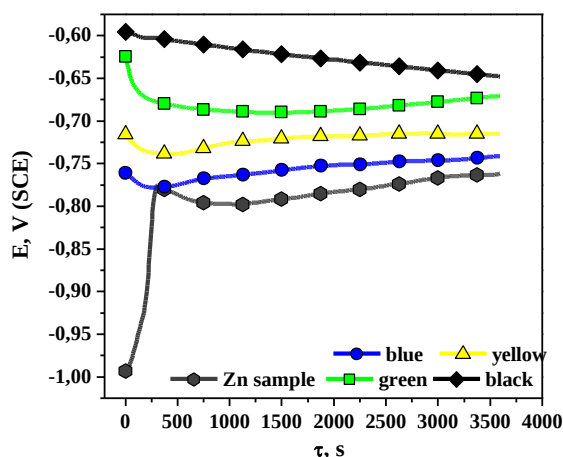
На фигури 4.1.6 и 4.1.7. е показано как се изменят потенциалите на аморфните фосфатни покрития в 0.01M и 0.6M водни разтвори на NaCl. И в двете моделни среди, веднага след потапяне на фосфатираните образци в корозионната среда, потенциалите се отместват рязко в отрицателна посока и след определено време се стационарират, като тази последователност се запазва и в двете моделни среди. Както и следва да се очаква, поради по-високата агресивност на по-концентрираната среда, потенциалите на образците в нея са по-отрицателни. От двете фигури се вижда още, че потенциалът на нефосфатираните образци е най-отрицателен и следователно, това е доказателство, че изследваните аморфни фосфатни конверсионни покрития проявяват защитни свойства спрямо цинковите повърхности.



Фиг.4.1.6. Зависимости потенциал-време (E - τ) на аморфни фосфатни покрития в 0.01 M NaCl



Фиг. 4.1.7. Зависимости потенциал-време (E - τ) на аморфни фосфатни покрития в 0.6 M NaCl



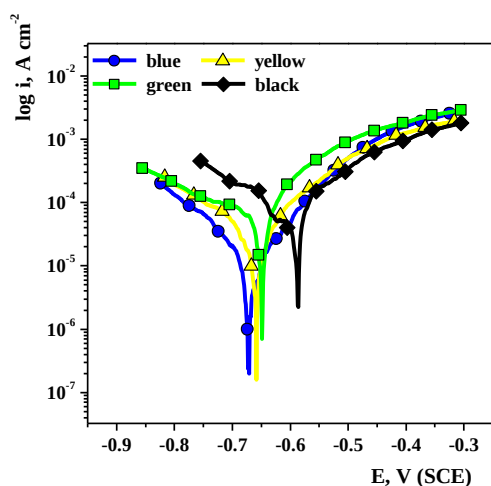
Фиг.4.1.8. Зависимости потенциал-време ($E-\tau$) на аморфни фосфатни покрития в $0.6 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$

Аналогичен е характерът на изменение на електродните потенциали на покритията в $0.6 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ – след първоначалното отместване в отрицателна посока, следва стационариране на потенциалите в същия ред, както в разтворите на NaCl - фиг. 4.1.8. Разликата тук е в поведението на необработената цинкова повърхност – в началото потенциалът се отмества рязко с около 220 mV в положително направление, след което се стационарира при по-отрицателен, от този на покритията, потенциал.

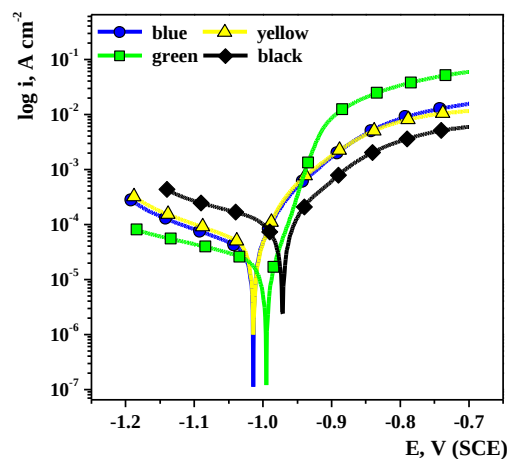
Потенциодинамичните поляризационни изследвания са извършени по методиката, описана в точка 3.1.2.2 на дисертацията. Изпитванията са проведени в моделни водни разтвори на NaCl – 0.01 M и 0.6 M , и $0.6 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$, при скорост на разгъване на потенциала 10 mVs^{-1} , която е подбрана опитно. Целта на тези изследвания е да се определи приблизително корозионната устойчивост на получаваните фосфатни покрития в моделните среди.

На фигури 4.1.9 и 4.1.10 са показани потенциодинамичните поляризационни зависимости, получени за аморфните фосфатни покрития в моделните разтвори. От получените зависимости са определени корозионните потенциали и токове, които са представени в Таблица 4.1.3. За аморфните фосфатни покрития може да се направи извода, че с увеличаване на дебелината им (от синьо към черно), потенциалът се измества в положителна посока, а корозионният ток, макар и да варира, се изменя незначително и за двете моделни среди.

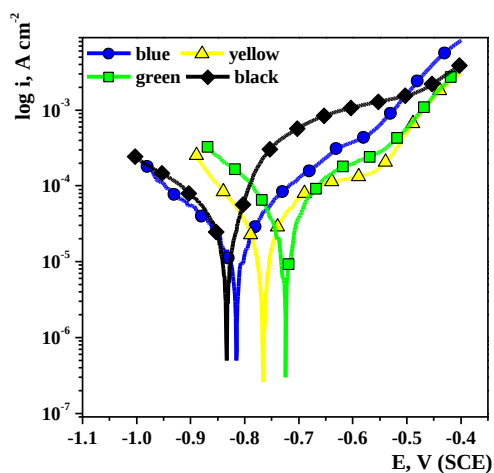
Корозионните потенциали и токове, определени от поляризационните потенциодинамични зависимости на кристалните фосфатни покрития в $0.6 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ (фиг.4.1.11) са нанесени, също така в Таблица 4.1.3. Корозионните потенциали са по-положителни, а корозионните токове са с междинни стойности, спрямо получените за фосфатните покрития в моделните разтвори на NaCl .



Фиг. 4.1.9. Поляризационни потенциодинамични зависимости на аморфни фосфатни покрития в 0.01M NaCl, 10 mVs⁻¹



Фиг. 4.1.10. Поляризационни потенциодинамични зависимости на аморфни фосфатни покрития в 0.6 M NaCl, 10 mVs⁻¹



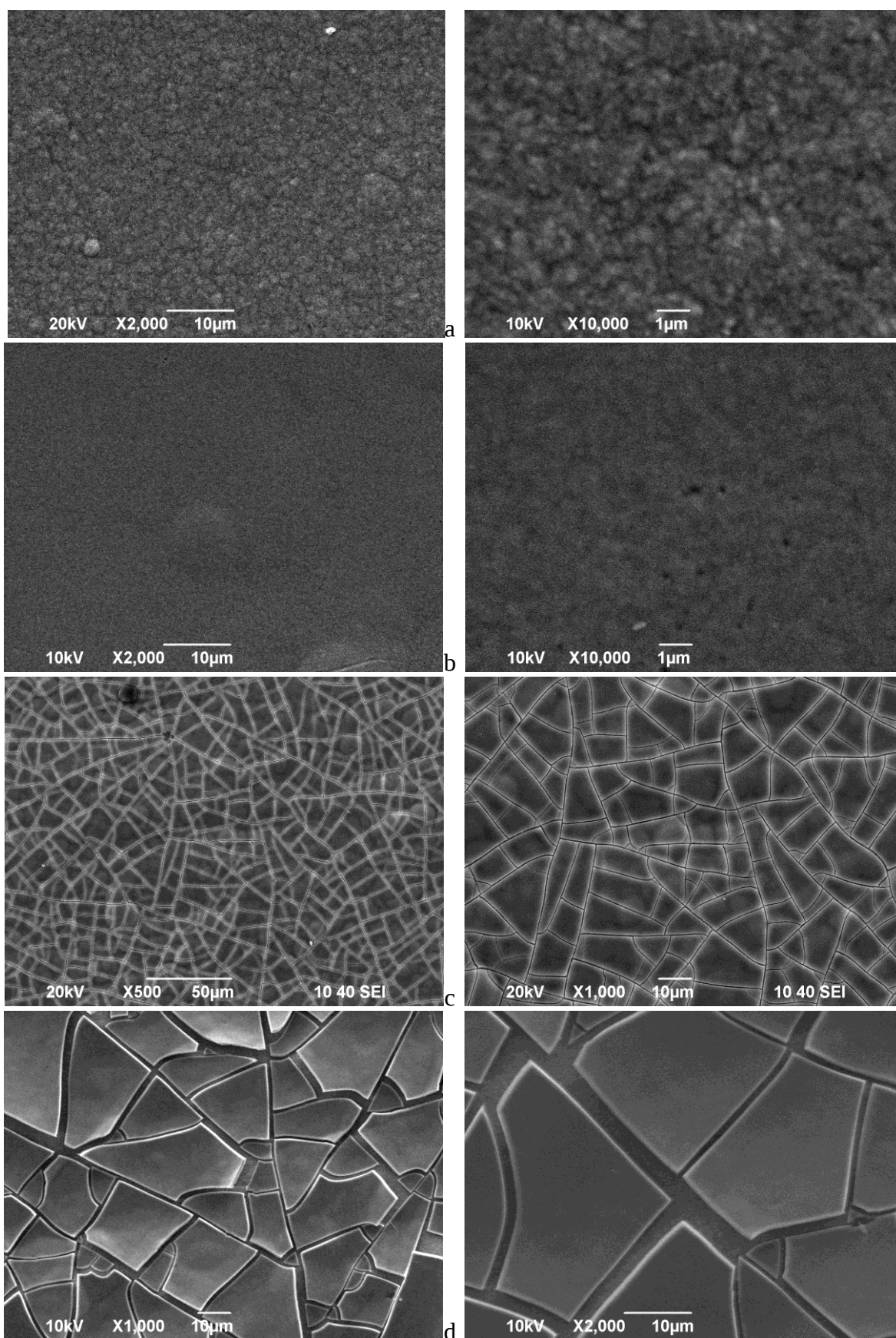
Фиг. 4.1.11. Поляризационни потенциодинамични зависимости на аморфни фосфатни покрития в 0.6 M NH₄NO₃

Таблица 4.1.3

Стойности на корозионния ток и потенциал

Моделна среда	син		жълт		зелен		черен	
	E_{corr} , mV	i_{corr} , A cm ⁻²	E_{corr} , mV	i_{corr} , A cm ⁻²	E_{corr} , mV	i_{corr} , A cm ⁻²	E_{corr} , mV	i_{corr} , A cm ⁻²
0.01 M NaCl	-672	1.6x10 ⁻⁵	-658	3.2x10 ⁻⁵	-649	4.2x10 ⁻⁵	-587	6.1x10 ⁻⁵
0.6 M NaCl	-1013.9	3.9x10 ⁻⁵	-1013.6	4.2x10 ⁻⁵	-995	6.2x10 ⁻⁵	-971.5	9.6x10 ⁻⁵
0.6 M NH ₄ NO ₃	-817	3.6x10 ⁻⁵	-762	3.8x10 ⁻⁵	-723	6.2x10 ⁻⁵	-835	7.0x10 ⁻⁵

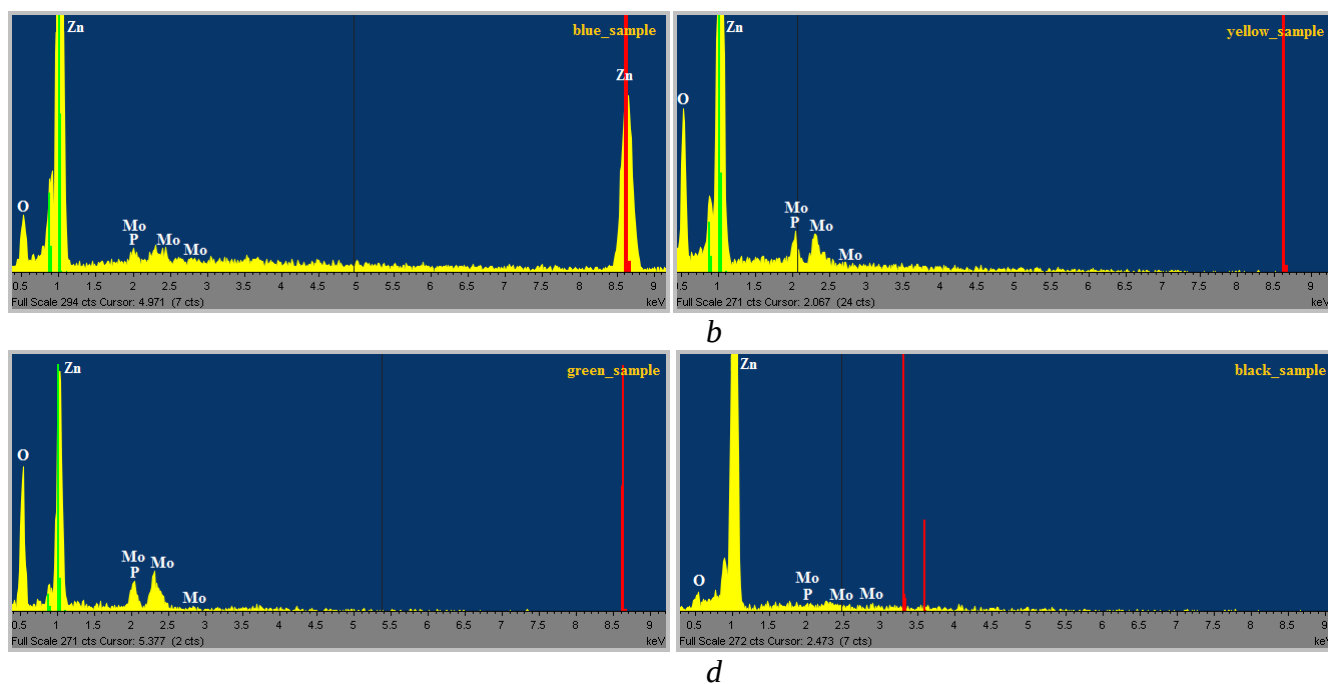
На фиг. 4.1.12 са показани **SEM-микрографии** на аморфни фосфатни покрития, получени върху поцинковани стоманени образци.



Фиг. 4.1.12. Микрофотографии на аморфни фосфатни покрития:
a/ син; b/ жълт; c/ зелен; d/ черен.

При по-тънките покрития – *син* и *жълт* цвят, повърхността е равномерно покрита с плътен фин филм, а при по-дебелите покрития – *зелен* и *черен цвят*, тя е покрита със силно напукана/набраздена покривка, по-подчертано изразено при втория цвят.

На фиг. 4.1.13 са показани **EDX – спектрите** на аморфни фосфатни покрития, получени в разтвор на изследвания препарат. В Таблица 4.1.4 са представени количествата на основните елементи, съдържащи се в покритията.



Фиг. 4.1.13. EDX – анализ на аморфни фосфатни покрития:
a/ син; b/ жълт; c/ зелен; d/ черен

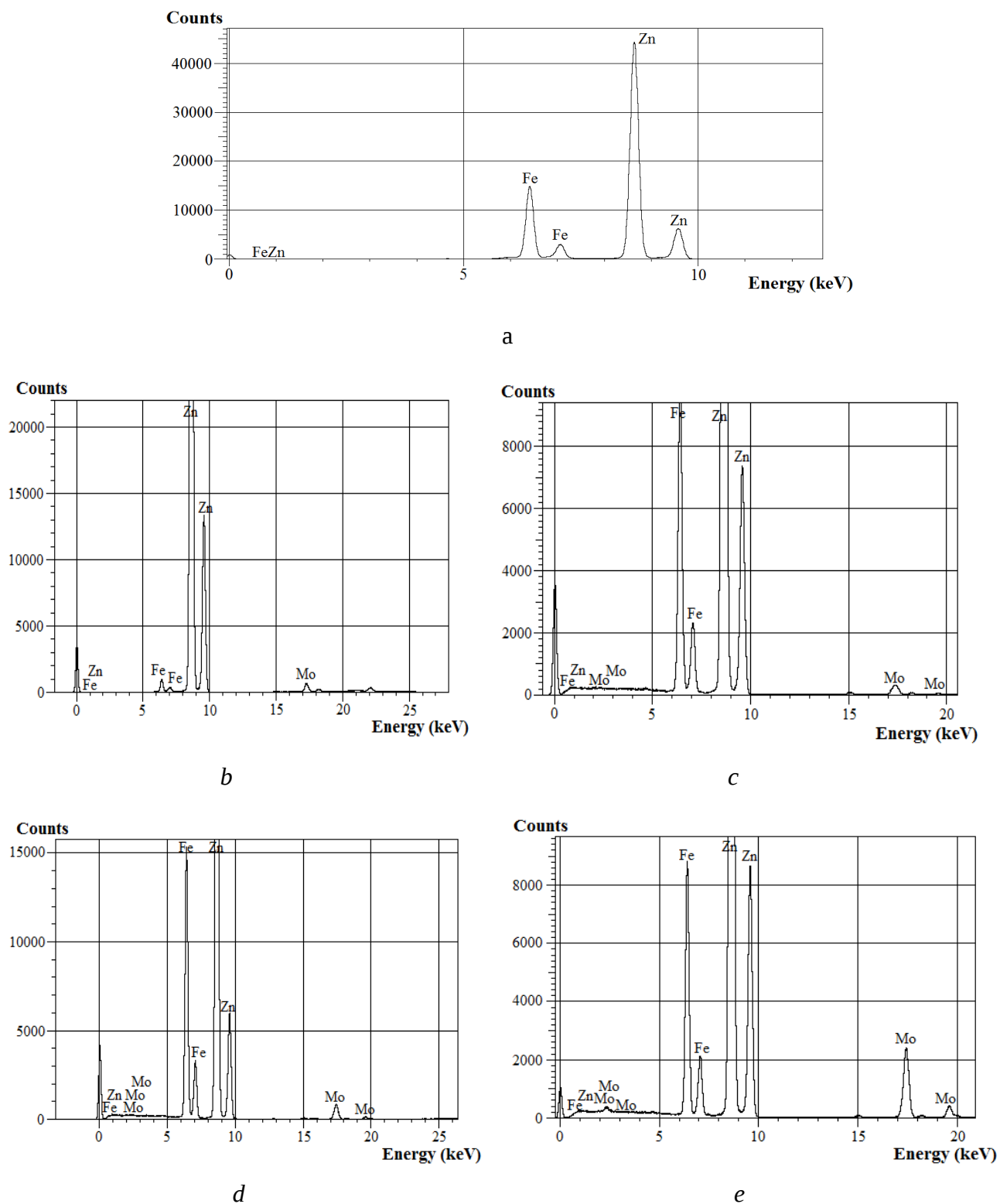
От данните посочени в Таблица 4.1.4 се вижда, че количествата на елементите О, Р и Мо в покритията нараства с повишаване на температурата и плътността на тока при тяхното получаване, като тези количества са най-големи за черното покритие. Естествено е да се очаква, че с нарастване на дебелината на аморфните покрития, масата на цинка в тях да намалява.

Таблица 4.1.4

Състав на покритията

Елементи	син		жълт		зелен		черен	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
О	10.83	33.13	14.96	41.84	24.92	57.34	42.87	76.30
Р	1.43	2.26	2.41	3.48	6.55	7.78	9.43	8.67
Zn	83.10	62.25	74.04	50.68	47.81	26.93	6.30	2.74
Мо	4.64	2.37	8.59	4.01	20.73	7.95	41.41	12.29
общо	100	100	100	100	100	100	100	100

На фиг. 4.1.14 са показани типични спектри получени при **рентгенофлуоресцентния анализ**, а в Таблица 4.1.5 – количеството на някои от важните елементи, съдържащи се в покритията.



Фиг. 4.1.14. Рентгенофлуоресцентни спектри на пасивирани цинкови повърхности:
 а- просветлена; б-20°C, 3 min, 0.3 A/dm²-син цвят; в-20°C, 5 min, 0.3 A/dm²-жълт цвят; д
 -40°C, 5 min, 0.5 A/dm²-зелен цвят; е-60°C, 5 min, 0.5 A/dm²-черен цвят

Таблица 4.1.5

Основни елементи в покритията

Елементи	Zn	син	жълт	зелен	черен
	Weight, %	Weight, %	Weight, %	Weight, %	Weight, %
Zn	91.12	93.441	88.240	86.671	84.732
P	-	0.790	1.341	6.882	8.623
Fe	8.49	3.990	5.592	4.791	3.991
Ni	-	0.701	0.390	0.521	0.694
Mo	-	0.122	0.931	1.012	1.132

Резултатите показват, че в просветления цинк отсъстват Mo, Ni и P. След фосфатиране на поцинкованите образци е регистрирано тяхното съдържание в покритията, като количествата на Mo и P е значително по-високо при черната пасивация, в сравнение със синята, а количеството на Ni е приблизително равно.

С помощта на *XPS-анализ* са определени съставът и химичното/ валентното състояние на елементите от повърхността на покритията. На фиг. 4.1.15 са представени Zn2p, O1s, P2p и Mo3d фотоелектронните спектри, регистрирани при анализа на аморфните фосфатни покрития.

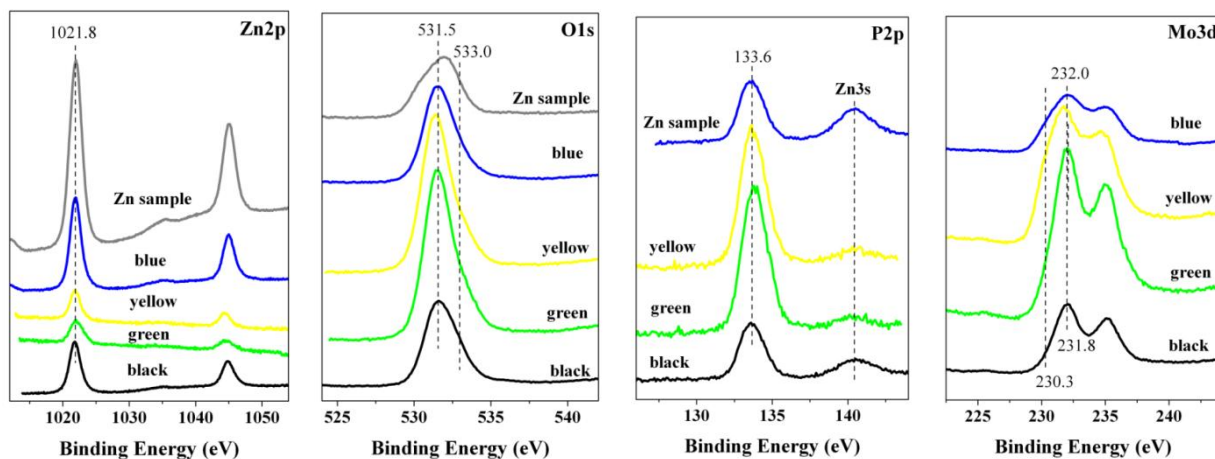
Стойностите на свързващите енергии на Zn2p и O1s, регистрирани за аморфните фосфатни покрития са съответно 1021.8 eV за Zn2p и 531.5 eV за O1s. Тези стойности съответстват на типичния диапазон на ZnO. Полученият спектър за O1s се характеризира с известна асиметричност от страната на по-високата свързваща енергия. Това рамо се наблюдава във всички регистрирани спектри и се дължи на наличието на втори пик със свързваща енергия при 533.0 eV. Предполагаме, че този пик е в следствие на адсорбирани OH⁻ групи или H₂O, присъстващи на повърхността на покритията.

Стойността на свързващата енергия за P2p е 133.6 eV, което показва че фосфорът е от (V) - валентно състояние, а като съединение е вероятно под формата на P₂O₅.

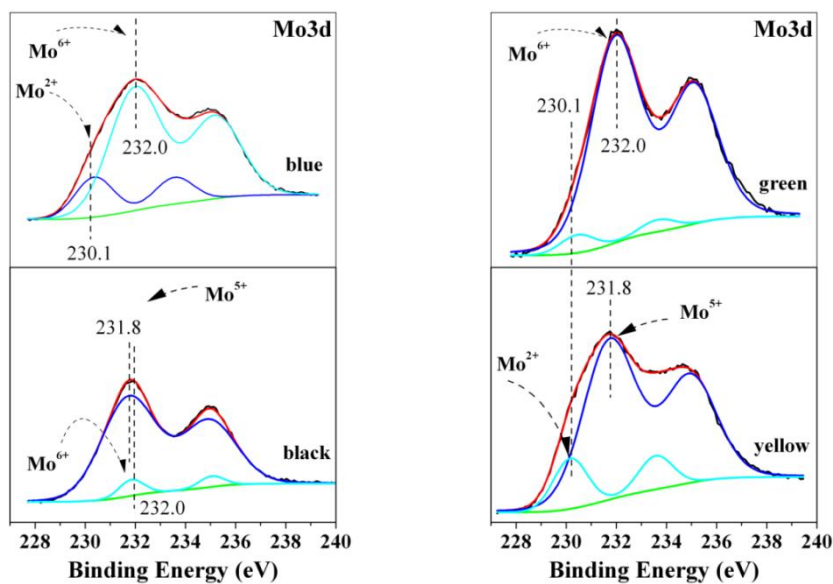
От регистрирания спектър на Mo3d ясно се наблюдава различна форма на пиковите за четирите вида аморфни фосфатни покрития. Формата на пиковите предполага наличието в покритията на Mo под формата на различни съединения. С цел да се определи по-точно валентното състояние на Mo е направено разлагане на регистрираните спектри, което е представено на фиг. 4.1.16.

Регистрираните спектри след разлагането, показват различна свързваща енергия на Mo: 230.1 eV, 231.8 eV, 232.0 eV, което обуславя различното му валентно състояние в

отделните пасивни филми. В синьото покритие Мо основно е в (VI)-валентно състояние, но се наблюдава и малко количество в (II) валентност. В жълтото покритие Мо се намира преобладаващо в (V)-валентно състояние, но се регистрира пик, свидетелстващ за Мо под формата на (II) валентност. В зеленото покритие Мо е най-вече в (VI), като има минимално количество и във (II) валентност. В черното покритие Мо преобладава в (V), като се наблюдава слабо интензивен пик, дължащ се на Мо в (VI).



Фиг.4.1.15. XPS-спектри на елементите в аморфните фосфатни покрития



Фиг. 4.1.16. Разлагане на спектъра на молибдена

Таблица 4.1.6

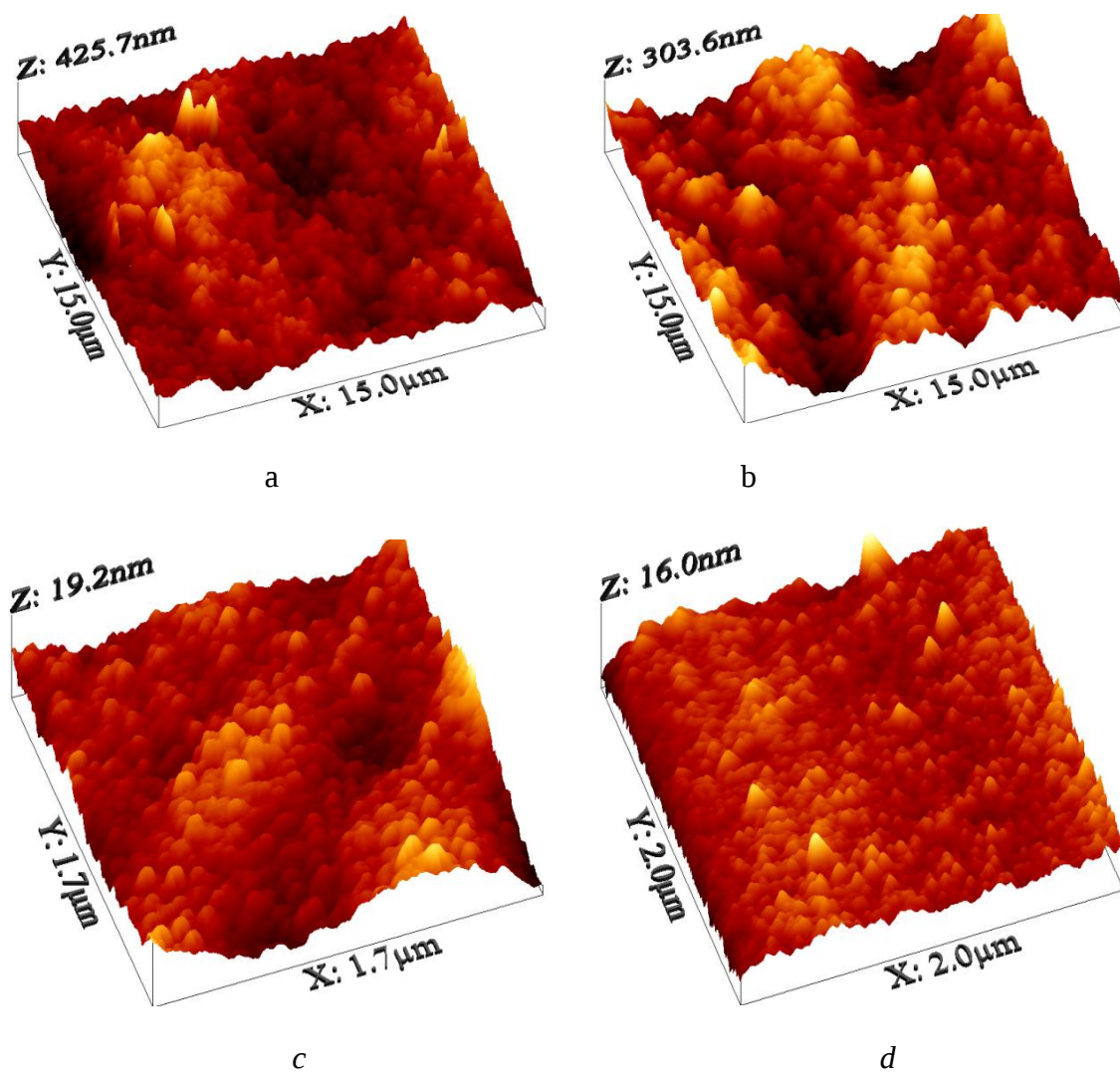
Атомни концентрации на елементите

образец	O [at. %]	Mo [at. %]	P [at. %]	Zn [at. %]	Fe [at. %]
Zn	72.3	—	—	27.7	—
син	70.4	10.0	10.4	9.2	—
жълт	68.9	14.5	15.0	1.6	—
зелен	69.1	14.8	14.8	1.3	—
черен	72.4	11.0	10.8	5.8	—

В Таблица 4.1.6 са представени концентрациите, в атомни проценти, на елементите, открити в различните пасивни филми, посредством XPS-analysis.

AFM измерванията са извършени по методиката описана в т.3.1.3.6. На фиг. 4.1.18 са показани AFM изображенията на повърхността на аморфни фосфатни покрития, получени върху различни площи на наблюдение. Вижда се, че повърхността на фосфатните покрития се различава значително – при по-тънките покрития те са силно награвани – *син* и *жълт*, а при *зелен* и особено при *черен*, покритията стават хомогенни. Последното се потвърждава и от данните за гравността, посочени в Таблица 4.1.7.

Именно от посоченото по-горе са подбрани и различните площи на сканиране. Като цяло може да се отбележи, че структурата на покритията е еднаква по цялата повърхност на образците.

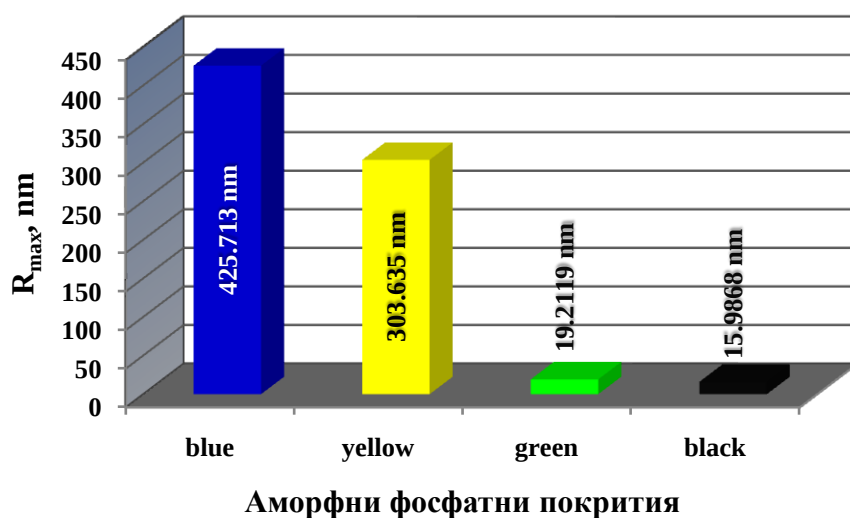


Фиг.4.1.18. AFM триизмерни изображения на повърхността на аморфни фосфатни покрития: a- син; b- жълт; c-зелен; d- черен

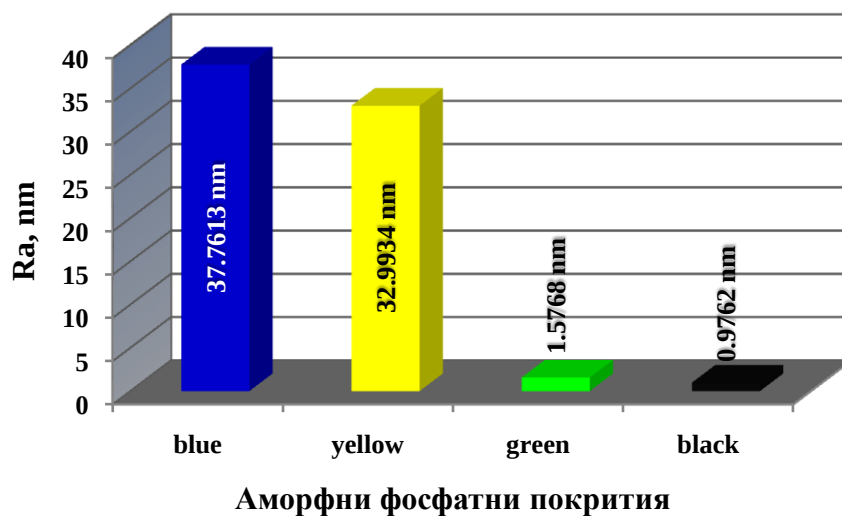
Таблица 4.1.7

Образец	Surface area, μm^2	Rq , nm	Ra , nm	R_{max} , nm	Rp , nm	Rv , nm
син	230.817	48.890	37.761	425.713	252.14	-173.58
жълт	228.005	41.836	32.993	303.635	163.16	-140.48
зелен	2.7736	2.017	1.576	19.211	10.40	-8.81
черен	4.0196	1.270	0.976	15.986	8.15	-7.84

На фиг. 4.1.21 са илюстрирани сравнителните диаграми на основните параметри за грапавост R_{max} и R_a .



a



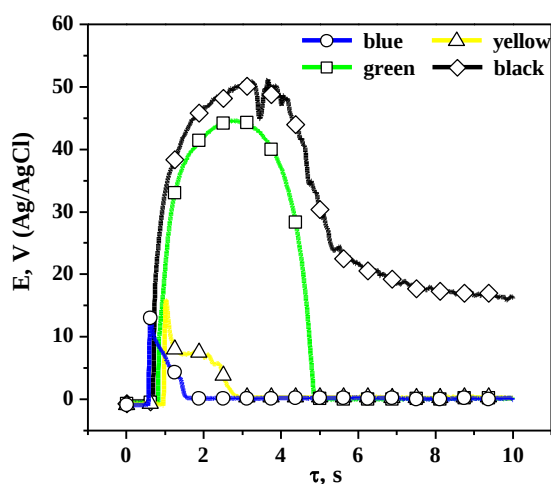
b

Фиг.4.1.21. Сравнителна диаграма на параметрите: а- R_{max} и б-средноаритметична грапавост (R_a) на изследваните покрития

Електрохимичното определяне на защитните свойства е извършено по методиката описана в точка 3.1.4.1. Изпитванията се състоят в измерване на максимума на анодния потенциал, $E_{A_{max}}$, по време на галваностатична поляризация в подходящ електролит ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$; 6 + 94 g l^{-1}). На всеки образец са проведени най-малко по три измервания, като за по-голяма точност от всеки вид покритие (една серия) има по три образца. Анодните отнасяния на покритията показват, че по-добрите корозионно-защитни свойства съответстват на по-висок максимум на анодния потенциал.

В Таблица 4.1.8 са представени резултатите от отделните измервания, както и усреднените стойности за всеки образец и всяка серия. На фиг. 4.1.22 е показан ходът на кривите аноден потенциал-време за всяко покритие, като са подбрани най-добрите криви от всяка серия.

Сравнителните цинкови покрития-еталони, се отличават с много ниска анодна поляризация поради липса на допълнителен конверсионен филм. Логично за тези образци не може да се очаква корозионна устойчивост в условията на изпитването в неутрална солена мъгла.



Фиг. 4.1.22. Зависимости потенциал-време (E , V - τ , s), по време на галваностатична поляризация на аморфни фосфатни покрития

От хода на кривите на фиг.4.1.22 се вижда, че първите два вида аморфни фосфатни покрития, син и жълт, имат близки стойности на максимума на анодния потенциал.

От изследваните серии с най-високи анодни максимуми и с най-големи интегрални площи под тях, се открояват аморфните фосфатни покрития зелен и черен. Следователно, може да се очаква, че тези покрития ще бъдат с най-висока корозионна устойчивост и защитна способност спрямо цинковата подложка.

Таблица 4.1.8

Стойности на анодния потенциал, V

Образец	Максимум на анодния потенциал, V			Средно за образеца, V	Средно за серията, V
Zn – 1	2.0	2.0	2.0	2.0	
Zn – 2	2.0	2.0	2.0	2.0	
Zn – 3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
син – 1	16.0	16.5	17.0	16.5	
син – 2	17.5	18.0	17.5	17.7	
син – 3	16.5	18.0	16.0	16.8	17.0
жълт – 1	18.5	19.0	18.0	18.5	
жълт – 2	21.0	21.0	21.5	21.2	
жълт – 3	20.0	20.5	20.0	20.2	20.0
зелен – 1	41.5	38.5	42.0	40.7	
зелен – 2	50.0	47.0	47.0	48.0	
зелен – 3	47.5	49.0	44.0	46.8	45.2
черен – 1	56.0	55.0	56.0	55.7	
черен – 2	56.0	54.0	55.0	55.0	
черен – 3	55.5	57.5	54.5	55.8	55.5

Корозионните изпитвания в NSS са извършени по методиката описана в т. 3.1.4.2. Предварителният оглед на образците преди корозионните изпитвания показва, че същите са със сравнително хомогенен външен вид. При поставянето им върху стендовете в камерата е съблюдавано на корозионно въздействие да бъде подложена по-хомогенната страна на всеки образец. На другата страна са проведени електрохимични изследвания, съгласно протокола за тези изпитвания. От всеки вид покритие (една серия) са изпитвани по три образца.

Оценката на резултатите от изпитването за корозионна устойчивост на покритията се извършва съгласно БДС 15258-81, метод С, т.3 и БДС EN ISO 4628-3: 2004. Методът се състои в налагане върху детайла на шаблон от прозрачен материал с мрежа от квадрати (в случая 5x5mm) за пресмятане на съотношението на квадратите, покрити с корозионни продукти (n_C) към общия брой квадрати ($N_C = 100$ квадрата за всеки образец в конкретния случай). Степента на поражение (X_C), в проценти, се изчислява по формулата:

$$X_C = (n_C / N_C) \times 100 \%$$

Таблица 4.1.9

Степен на поражение, %

Бал	Степен на поражение, %	Бал	Степен на поражение, %
10	без поражения	4	над 4 % до 8 %
9	от 0 % до 0.25 %	3	над 8 % до 16 %
8	над 0.25 % до 0.5 %	2	над 16 % до 32 %
7	над 0.5 % до 1 %	1	над 32 % до 64 %
6	над 1 % до 2 %	0	над 64 %
5	над 2 % до 4 %		

Степента на поражение X_c , в проценти, се привежда в съответен бал на пораженията, съгласно Таблица 4.1.9 (БДС 15258-81, табл. 2 от стандарта).

При отчитането на значимата повърхност, не са включени ръбовете и повърхността около технологичния отвор на образците.

Още след 1-я цикъл (24 часа) върху всички образци се наблюдава съществена промяна на външния вид. Освен това, в различна степен са покрити с бели корозионни продукти (*бяла ръжда*), характерни при корозията на цинка в NSS, като в по-голяма степен това се отнася за 3-те образци с цинково покритие.

Резултатите от корозионните изпитвания до *бяла ръжда*, съгласно горната формула и Таблица 4.1.8, са представени в Таблица 4.1.9

Таблица 4.1.10

Степен на поражение до бяла ръжда, % (в балове)

Серия №	Степен на поражение до бяла ръжда, % (в балове)							
	1-ви цикъл, 24-я час	2-ри цикъл, 48-я час	3-ти цикъл, 72-я час	4-ти цикъл, 96-я час	5-ти цикъл, 120-я час	6-ти цикъл, 144-я час	7-ми цикъл, 168-я час	8-ми цикъл, 192-я час
Zn – 1	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
Zn – 2	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
Zn – 3	≈50(1)	≈50(1)	>6(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
За серията	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
син – 1	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
син – 2	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
син – 3	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
За серията	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
жълт – 1	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
жълт – 2	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
жълт – 3	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
За серията	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
зелен – 1	6 (4)	6 (4)	7 (4)	7 (4)	8 (4)	9 (3)	10 (3)	12 (3)
зелен – 2	7 (4)	8 (4)	7 (4)	8 (4)	8 (4)	10 (3)	11 (3)	13 (3)
зелен – 3	5 (4)	5 (4)	6 (4)	6 (4)	7 (4)	9 (3)	11 (3)	13 (3)
За серията	6 (4)	6 (4)	7 (4)	7 (4)	8 (4)	9 (3)	11 (3)	13 (3)
черен – 1	7 (4)	7 (4)	9 (3)	9 (3)	10 (3)	11 (3)	13 (3)	14 (3)
черен – 2	8 (4)	9 (3)	9 (3)	10 (3)	11 (3)	13 (3)	13 (3)	13 (3)
черен – 3	6 (4)	6 (4)	7 (4)	7 (4)	9 (3)	10 (3)	12 (3)	14 (3)
За серията	7 (4)	7 (4)	8 (3)	9 (3)	10 (3)	11 (3)	13 (3)	14 (3)

Образците от всички серии, включително и трите образца с цинково покритие, не са кородирали до *червена ръжда* (0,% поразена площ), независимо от сериозните корозионни поражения на покритията до *бяла ръжда* за част от сериите, т.е. всички те са останали с *бал 10* по корозионно-защитна способност на покритието спрямо стоманената подложка до края на корозионните изпитвания (8 цикъла). Така получените резултати, в случая за червена ръжда, не се нуждаят от таблично представяне.

За онагледяване на резултатите от корозионните изпитвания в неутрална солена мъгла са приложени снимки на образците преди, по време и в края на изпитванията. На фиг. 4.1.23 са показани снимки на повърхността на образците по време на изпитванията, като са подбрани снимки в началото, в средата и в края на експеримента.



Фиг. 4.1.23. Състояние на повърхността на образците по време на изпитанието в NSS: а- на 24-я час /1-ви цикъл/; б- на 96-я час /4-ти цикъл/; с- на 192-я час /8-ми цикъл/

1. Всички покрития още след първия цикъл бяха покрити с *бяла ръжда*, като в по-голяма степен това беше изразено при 3-те образца с нетретирани във фосфатиращите разтвори цинкови повърхности. *Син* (1-ва серия) и *жълт* (2-ра серия) образци като вид на корозионните продукти и като степен на корозионни поражения се отличават в малка степен от 3-те образца със само поцинкованата стомана. Може да се отбележи, че същите са се обезцветили от обратната (нетретираната) страна още при първите цикли от

изпитванията. *Зелен* и *черен* (3-та и 4-та серия) образци запазват цветовете си както от третираната, така и от нетретираната страна до последния (8-ми цикъл) от изпитванията. При тези две серии корозионните продукти, които са се образували на повърхността, са много по-малко от тези, образувани върху останалите, както и вида им остава непроменен през всичките 8 цикъла на изпитването.

2. От гореизложеното, данните от Таблица 4.9 и от сравнението между всички серии по отношение на корозионната устойчивост на покритията до *бяла ръжда* определено могат да бъдат отличени *зелен* и *черен* (3-та и 4-та серия), характеризиращи се с по-малки и по-плитки корозионни петна (*язви*).

3. До 8-я цикъл, включително, на образците от всички серии не се появи *червена ръжда*.

4. Сравняването на резултатите от корозионните изпитвания в неутрална солена мъгла и електрохимичните измервания показва добра корелация между двата метода, взаимно допълване, а с това и по-пълно характеризиране на корозионно-електрохимичното отнасяне на образците.

КРИСТАЛНИ ФОСФАТНИ ПОКРИТИЯ

В Таблица 4.2.1 са представени стойностите на най-важните показатели, характеризиращи препаратите за кристално фосфатиране на опитните цинковани образци: плътност, ρ ; pH; проводимост, σ ; обща, K_O и свободна, K_C киселинност.

Таблица 4.2.1
Показатели на фосфатиращите препарати

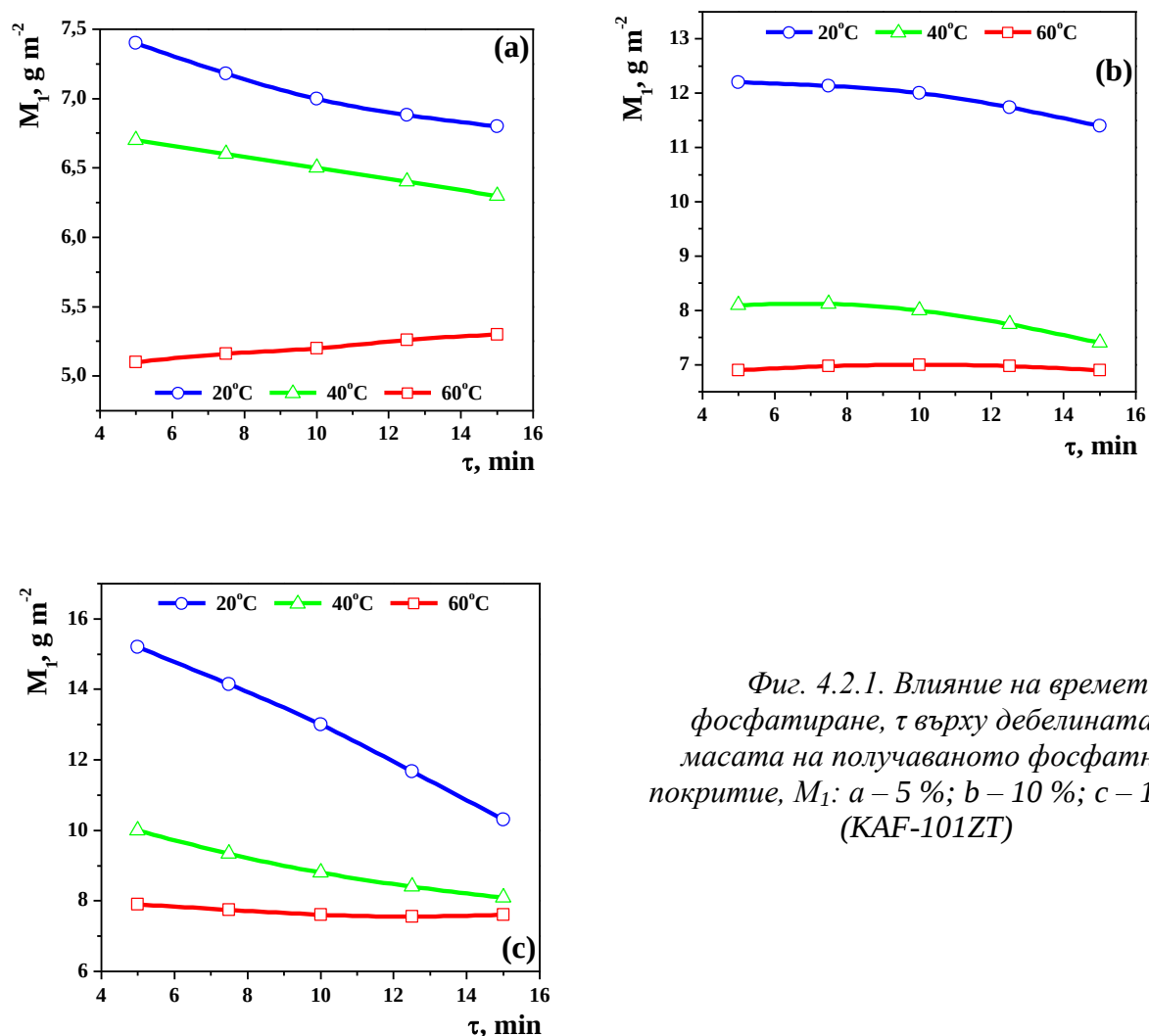
ПРЕПАРАТ	ρ , g cm ⁻³	pH	σ , mS sm ⁻¹	K_O	K_C
KAF-101ZT	1.330	0.32	110.7	304	35
KAF-90ZC	1.320	0.31	110.5	304	40
KAF-90ZN	1.330	0.41	105.4	302	33
KAF-90ZM	1.325	0.21	113.2	304	44

От посочените в Таблица 4.2.1 стойности на използваните при кристалното фосфатиране препарати се вижда, че плътностите им, ρ (g cm⁻³) са много близки по стойност, практически еднакви. Модифицираният с никел фосфатиращ препарат KAF-90ZN, е с най-ниска проводимост, σ (mS sm⁻¹) и най-високо pH, а този, модифициран с манган KAF-90ZM, е с най-ниско pH. Стойностите на общата киселинност, K_O за всички препарати се различават незначително, а свободната киселинност, K_C е по-висока за KAF-90ZC и KAF-90ZM. По-голямата разлика на някои от показателите на фосфатиращите

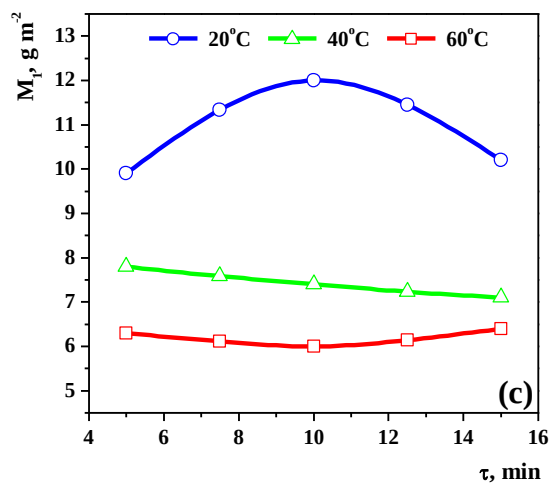
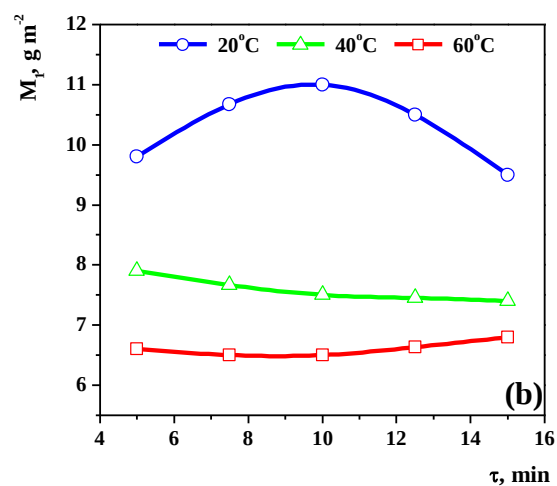
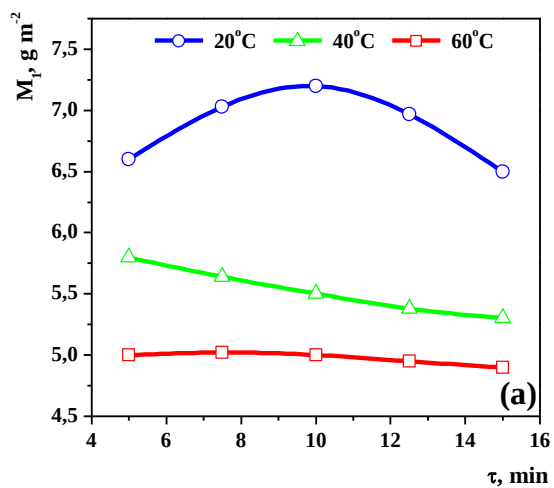
препарати, може да бъде свързана единствено с природата и свойствата на различните катиони, с които е модифициран базовия цинков препарат *KAF-101ZT*.

Посредством *гравиметрични изследвания* е определено влиянието на концентрацията и температурата на работните разтвори, както и на продължителността на процеса на фосфатиране върху дебелината/ масата на получаваните покрития – M_1 , количеството на разтворения метал на подложката – M_2 и промяната на масата на образците – M_3 .

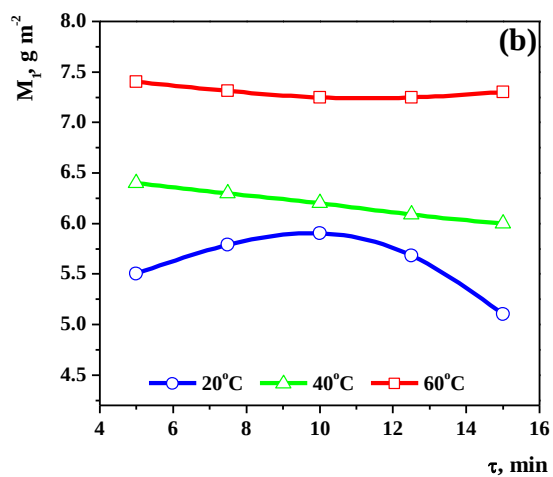
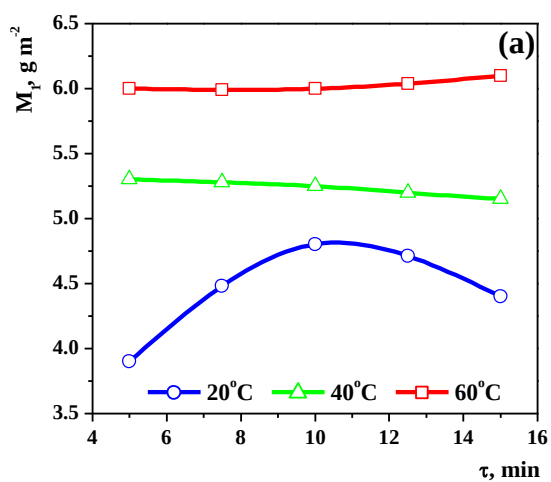
На фигури 4.2.1 ÷ 4.2.4 са показани типични зависимости *дебелина/ маса*, M_1 на покритията – *време*, получавани при различните концентрации и температури на работните разтвори.

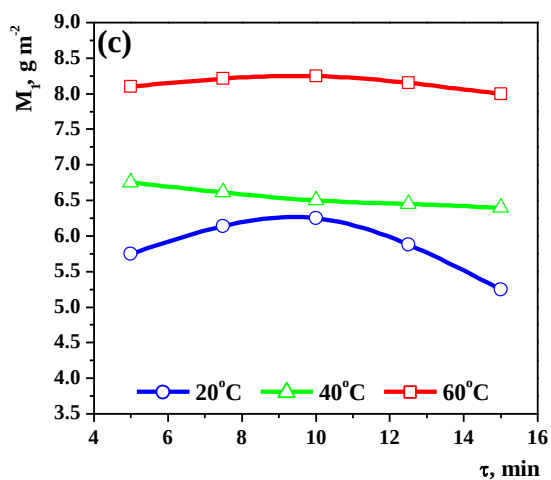


Фиг. 4.2.1. Влияние на времето за фосфатиране, τ върху дебелината/ масата на получаваното фосфатно покритие, M_1 : a – 5 %; b – 10 %; c – 15 % (KAF-101ZT)

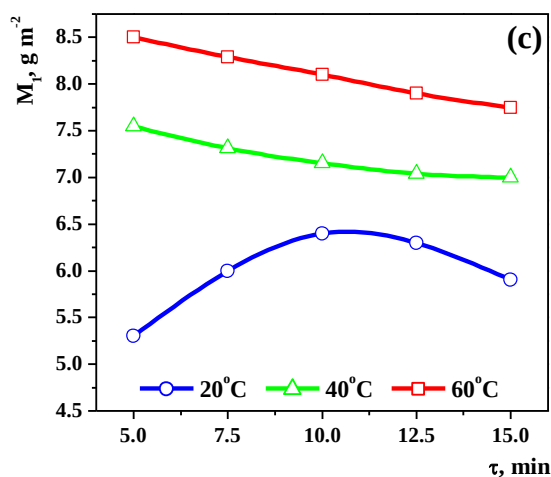
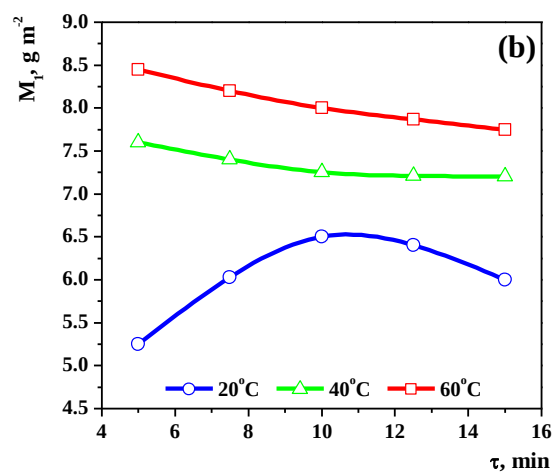
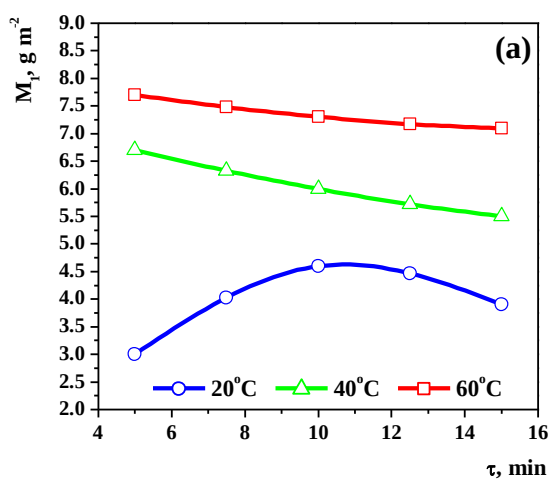


Фиг. 4.2.2. Влияние на времето за фосфатиране, τ върху дебелината/ масата на получаваното фосфатно покритие, M_1 : a – 5 %; b – 10 %; c – 15 % (KAF-90ZC)





Фиг. 4.2.3. Влияние на времето за фосфатиране, τ върху дебелината/масата на получаваното фосфатно покритие, M_f : a – 5 %; b – 10 %; c – 15 % (KAF-90ZN)



Фиг. 4.2.4. Влияние на времето за фосфатиране, τ върху дебелината/масата на получаваното фосфатно покритие, M_f : a – 5 %; b – 10 %; c – 15 % (KAF-90ZM)

От хода на кривите, представени на фигури 4.2.1 и 4.2.2 следва, че в разтворите на фосфатиращите препарати KAF-101ZT и KAF-90ZC, покрития с най-голяма дебелина/маса се получават при най-краткото време на експониране на образците в работната среда – 5 min, за всички концентрации и температури на разтворите. При по-продължително

престояване, масата/ дебелината на фосфатните филми намалява или се задържа сравнително постоянна. Всичко това показва, че фосфатните покрития върху цинковата повърхност се формират бързо (до 5 min), след което следва тяхното реорганизиране – взаимодействие/обмяна с компонентите в разтвора, което води до уплътняване на покритията, издребняване на структурата и намаляване на тяхната маса. Изключение от наблюдаваната закономерност прави промяната на дебелината/масата на образците, получена при 20°C, за всички изследвани концентрации на препарата *KAF-90 ZC*, когато M_1 достига максимални стойности за около 10-минутно фосфатиране. Последното вероятно е свързано с известното в литературата влияние на калциевите йони върху процесите на зародишообразуване и нарастване на кристалите при фосфатиране в цинкови препарати, които менят скоростите си, особено при ниските температури на разтворите.

От фигури 4.2.1 и 4.2.2 се вижда още, че с увеличаване концентрацията на разтворите, дебелината/масата на фосфатните филми нараства и в двата фосфатиращи препарата, като тя е най-голяма при 20°C, а най-малка при 60°C. Присъствието на калциеви йони (препарат *KAF-90ZC*) в разтворите за фосфатиране, води до получаване на по-тънки покрития, в сравнение с тези, формирани в базовия цинков препарат, при всички експериментални условия.

Визуалното наблюдение ($\times 10$) на фосфатираните цинкови повърхности показва, че с повишаване на температурата, равномерността и плътността на покритията, получени и в двата фосфатиращи препарата, нараства.

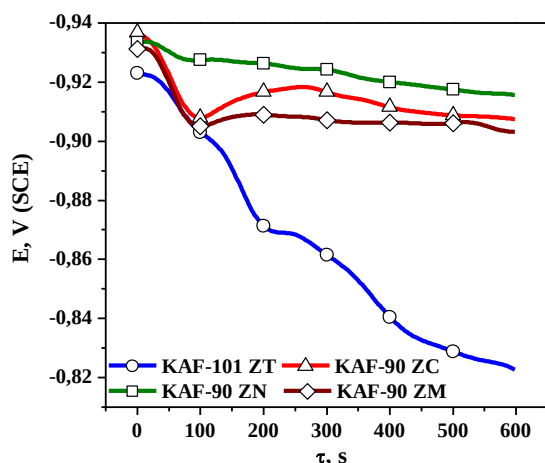
Измерването на масата (M_2) на разтворения метал на подложката (Zn) в процеса на получаване на фосфатните покрития показва, че тази маса нараства с времето и с увеличаване на концентрацията на работните разтвори, което и следва да се очаква от самия механизъм на фосфатиращия процес. Освен близките стойности на M_2 , получени при фосфатиране на цинковите повърхности, бе установено още, че M_2 намалява с повишаване на температурата и в двата фосфатиращи препарати при еднакви други условия. Горното е указание за по-бързо и икономично формиране на фосфатните филми с повишаване температурата на работните разтвори.

Модифицирането на цинковия фосфатиращ препарат *KAF-101ZT* с никелови и манганови йони (*KAF-90ZN* и *KAF-90ZM*) предизвиква съществени изменения на зависимостите „дебелина/ маса, M_1 на покритията – време”- фиг.4.2.3 и фиг.4.2.4. Тук и при двата препарата, кристални фосфатни покрития с най-голяма дебелина/маса се получават при най-високата температура на работните разтвори - 60°C, а най-малка, при 20°C – до около 5-та минута. Покрития с най-голяма дебелина/маса, при температури на

разтворите 40 и 60°C, се получават за най-краткото време на експониране на поцинкованите образци. С увеличаване на времето, поради реорганизиране, масата/дебелината на покритията постепенно намалява при тези две температури на разтворите. При най-ниската от изследваните температури - 20°C, покрития с най-голяма маса/дебелина се получават след около 10-минутно фосфатиране на поцинкованите повърхности.

При фосфатирането в разтвори на препаратите *KAF-90ZN* и *KAF-90ZM*, както и при препарата *KAF-90ZC*, се получават по-тънки покрития, в сравнение с тези, формирани в базовия цинков препарат *KAF-101ZT*, при всички експериментални условия.

Електродните потенциали на поцинкованите стоманени образци в работните среди са измервани по време на формиране на кристалните фосфатни покрития и при тестване на последните в моделни водни среди.



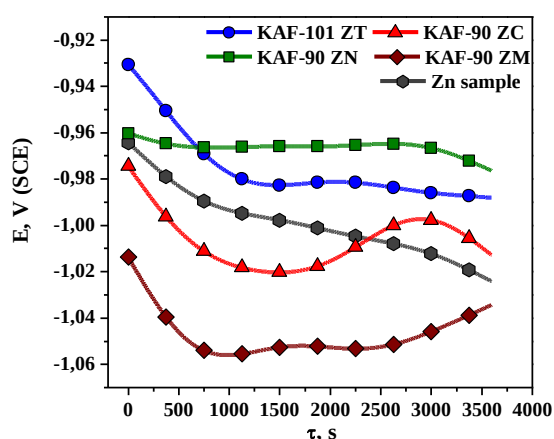
Фиг. 4.2.3. Зависимости потенциал-време, снети по време на получаване на кристалните фосфатни покрития: 10% об.; 60°C; 10 min

Изменението на потенциалите по време на формиране на кристалните фосфатни покрития върху цинковите повърхности е илюстрирано на фиг.4.2.3. Зависимостите „потенциал-време“ са снети при еднакви експериментални условия: концентрация на работните разтвори – 10% об., температура – 60°C и времетраене – 10 min. От хода на кривите се вижда, че след краткотрайно (20-25 s) задържане на потенциала постоянен, за всички кристални фосфатни покрития, той се измества в положителна посока, най-силно изразено за цинковия препарат *KAF-101ZT*, съдържащ само цинков фосфат. Отместването на потенциалите при модифицираните препарати е по-слабо изразено и е в следната последователност: *KAF-90ZN* < *KAF-90ZC* < *KAF-90ZM*. Изменението на потенциала на цинка по време на фосфатирането, е свързано с природата и компактността на получаваните покрития, образуващи се при това третиране. Краят на фосфатирането се показва чрез стабилизирането на измерваните потенциали. От хода на кривите може да се

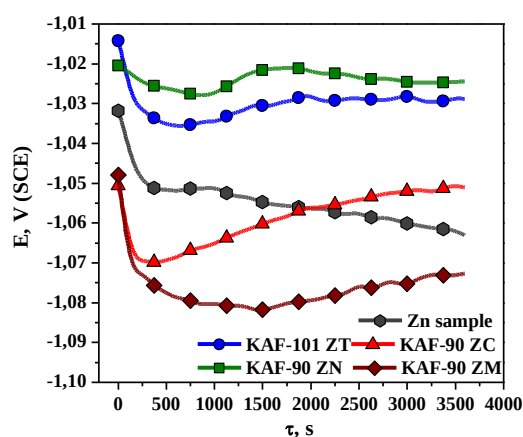
заклучи още, че модифицираните цинкови препарати стимулират зараждането, нарастването и плътността на фосфатните филми, в показаната по-горе последователност.

Корозионната устойчивост, респ. защитната способност на кристалните фосфатни покрития, е определяна в моделни водни разтвори на NaCl - 0.01 M и 0.6 M, и в NH_4NO_3 - 0.6 M. Покритието се определя като устойчиво, ако след потапяне в продължение на един час не настъпват изменения на повърхността на образците или оцветяване на разтвора. След провеждане на изпитванията не бе установена промяна, както на всички фосфатни покрития, така и на моделните среди, т.е., покритията са с висока устойчивост.

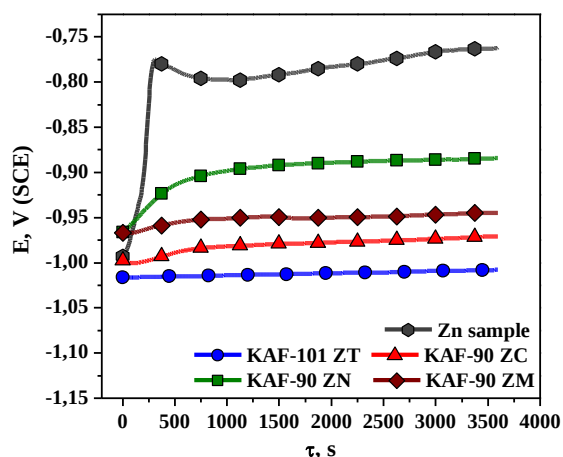
В моделните разтвори е измерван и електродния/корозионния потенциал на фосфатираните с различните препарати образци, като за сравнение е показано и изменението на потенциала на нефосфатирани цинкови повърхности. Тъй като фосфатните слоеве са с високо омично съпротивление, измерваните потенциали в този случай не са както при измерването им върху пасивен филм по класическите методи. Електродните/корозионните потенциали на кристалните фосфатни покрития в двете моделни NaCl-ни среди са показани на фигури 4.2.4 и 4.2.5. В този случай, потенциалите се изместват към по-негативни стойности и след определено време се стационарират. За разлика от аморфните фосфатни покрития, обаче (фиг.4.1.6, фиг.4.1.7), потенциалът на нефосфатираните цинкови образци заема междинни стойности – той е по-отрицателен за модифицирания с никел и немодифицирания цинков препарат, а за модифицираните с калций и манган препарати е с по-положителни стойности. Въпреки сравнително малката разлика между стационарираните потенциали, този метод позволява класифицирането по защитна способност на изследваните фосфатиращи препарати.



Фиг. 4.2.4. Зависимости потенциал-време ($E-\tau$) на кристални фосфатни покрития в 0.01 M NaCl, 20°



Фиг. 4.2.5. Зависимости потенциал-време ($E-\tau$) на кристални фосфатни покрития в 0.6 M NaCl, 20°С



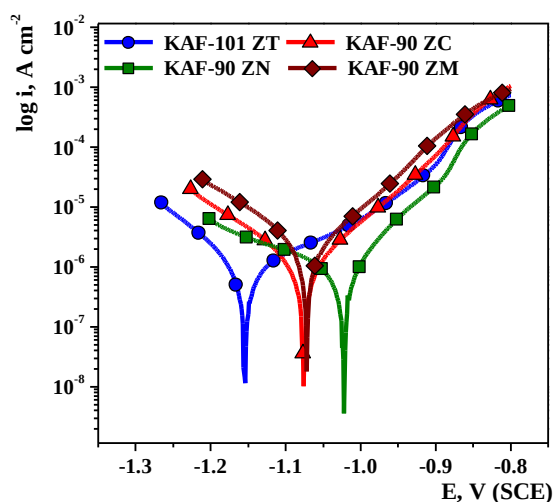
Фиг. 4.2.6. Зависимости потенциал-време ($E-\tau$) на кристални фосфатни покрития в $0.6 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$, 20°C

Характерът на изменение на електродните потенциали на покритията в $0.6 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ се вижда на фиг. 4.2.5 – след първоначалното им незначително отместване в положителна посока, настъпва стационариране, като най-отрицателен е потенциалът на фосфатното покритие, получено в разтвора на препарата KAF-101 ZT, последвано от покритията в KAF-90 ZC, KAF-90 ZM и KAF-90 ZN. Кривата, описваща потенциала на нефосфатирана цинкова повърхност в първите 200-250 s се отмества с около 250 mV към по-положителни стойности, значително повече от фосфатираните образци, след което се стационарира.

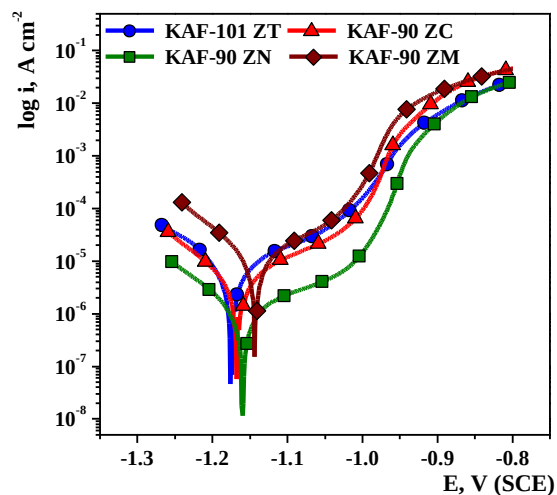
Потенциодинамичните поляризационни изследвания на кристалните фосфатни покрития са проведени в моделни водни разтвори на NaCl – 0.01 M и 0.6 M , и $0.6 \text{ M NH}_4\text{NO}_3$ при 20°C . Скоростта на разгъване на потенциала е 10 mV/s и тя е подбрана опитно. Целта на тези изследвания е да се направи приблизително сравнителна оценка на корозионната устойчивост на получаваните кристални фосфатни покрития в моделните среди при тяхната катодна и анодна поляризация.

На фигури 4.2.7 и 4.2.8 са показани потенциодинамичните поляризационни зависимости, получени за кристалните фосфатни покрития в моделните разтвори на NaCl, а на фиг.4.2.9 - тези, в NH_4NO_3 . От получените графични зависимости са определени корозионните потенциали и токове, които са представени в Таблица 4.2.2.

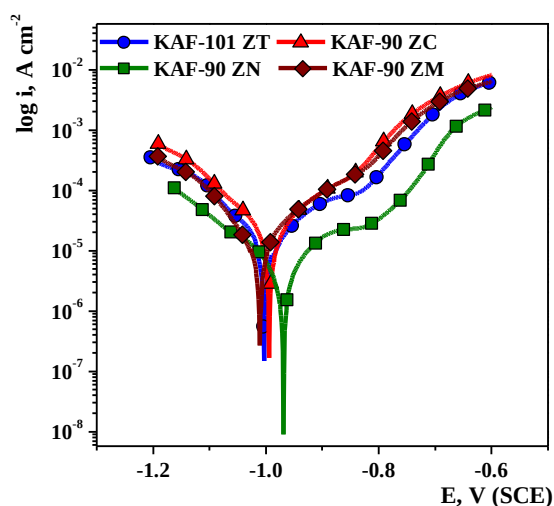
Модифицирането на кристалните цинкови фосфатни покрития с никел, калций и манган, води до отместване на техните потенциали и при двата моделни NaCl – ни разтвори с 25-100 mV в положителна посока, по-слабо изразено в разтвора на натриевия хлорид с по-високата концентрация. Независимо от малката разлика в стойностите на корозионния ток, по-положителните потенциали на модифицираните фосфатни покрития е указание за по-високата им корозионна устойчивост, респективно подобрена защитна способност спрямо цинковата повърхност.



Фиг. 4.2.7. Поляризационни потенциодинамични зависимости на кристални фосфатни покрития в 0.01 M NaCl, 20°C



Фиг. 4.2.8. Поляризационни потенциодинамични зависимости на кристални фосфатни покрития в 0.6 M NaCl, 20°C



Фиг. 4.2.9. Поляризационни потенциодинамични зависимости на кристални фосфатни покрития в 0.6 M NH₄NO₃, 20°C

Таблица 4.2.2

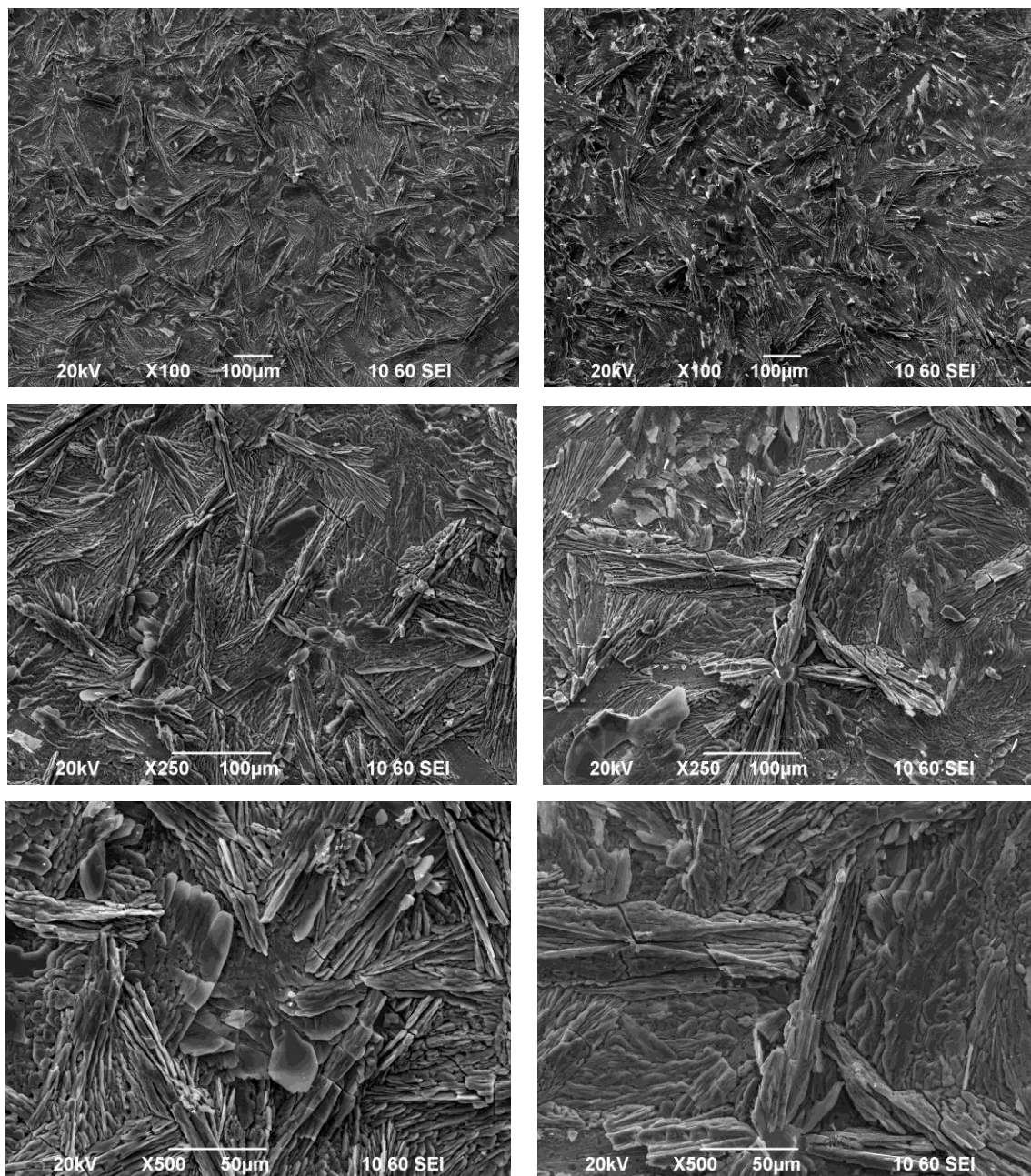
Стойности на корозионния ток и потенциал

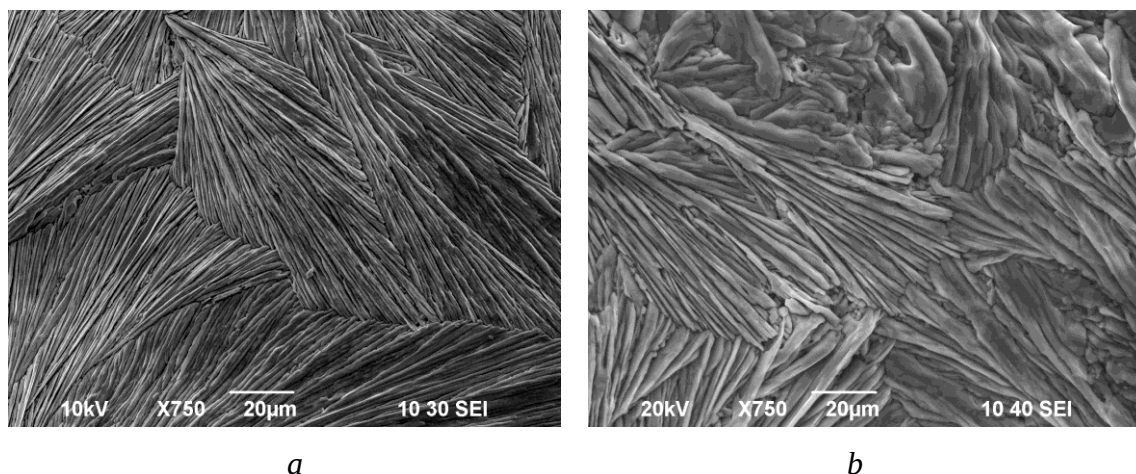
Моделна среда	KAF-101ZT		KAF-ZC		KAF-ZN		KAF-ZM	
	E_{corr} , mV	i_{corr} , A cm ⁻²	E_{corr} , mV	i_{corr} , A cm ⁻²	E_{corr} , mV	i_{corr} , A cm ⁻²	E_{corr} , mV	i_{corr} , A cm ⁻²
0.01 M NaCl	-1154	7.1×10^{-7}	-1076	8.2×10^{-7}	-1022	8.6×10^{-7}	-1072	9.1×10^{-7}
0.6 M NaCl	-1175	4.6×10^{-6}	-1168	4.1×10^{-6}	-1159	2.4×10^{-6}	-1143	6.4×10^{-6}
0.6 M NH ₄ NO ₃	-1051	6.4×10^{-5}	-1035	3.2×10^{-5}	-986	1.6×10^{-5}	-1022	4.2×10^{-5}

Корозионните потенциали и токове, определени от поляризационните потенциодинамични зависимости на кристалните фосфатни покрития в 0.6 M NH₄NO₃

(фиг.4.2.9) са нанесени, също така в Таблица 4.2.2. Корозионните потенциали са положителни, а корозионните токове по-големи, в сравнение с получените за фосфатните покрития в разтворите на NaCl.

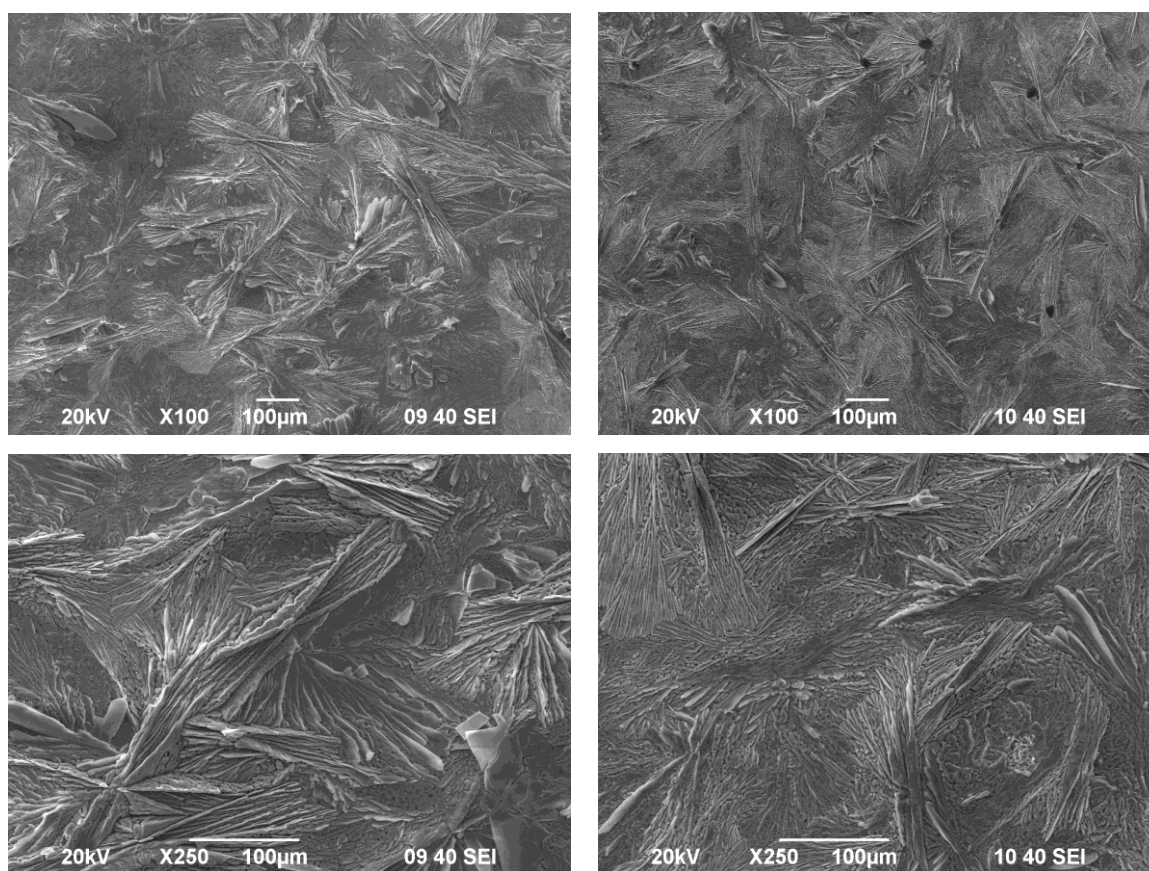
На фиг.4.2.10 са показани **SEM - снимки** на фосфатни покрития, получени върху поцинковани стоманени образци в разтвори на препаратите KAF-101 ZT (a) и KAF-90 ZC (b), а на фиг.4.2.11 – в разтвори на KAF-101 ZN (a) и KAF-90 ZM (b). Всички разтвори са с концентрация 10 об. %, температура 60°C и времетраене 10 min

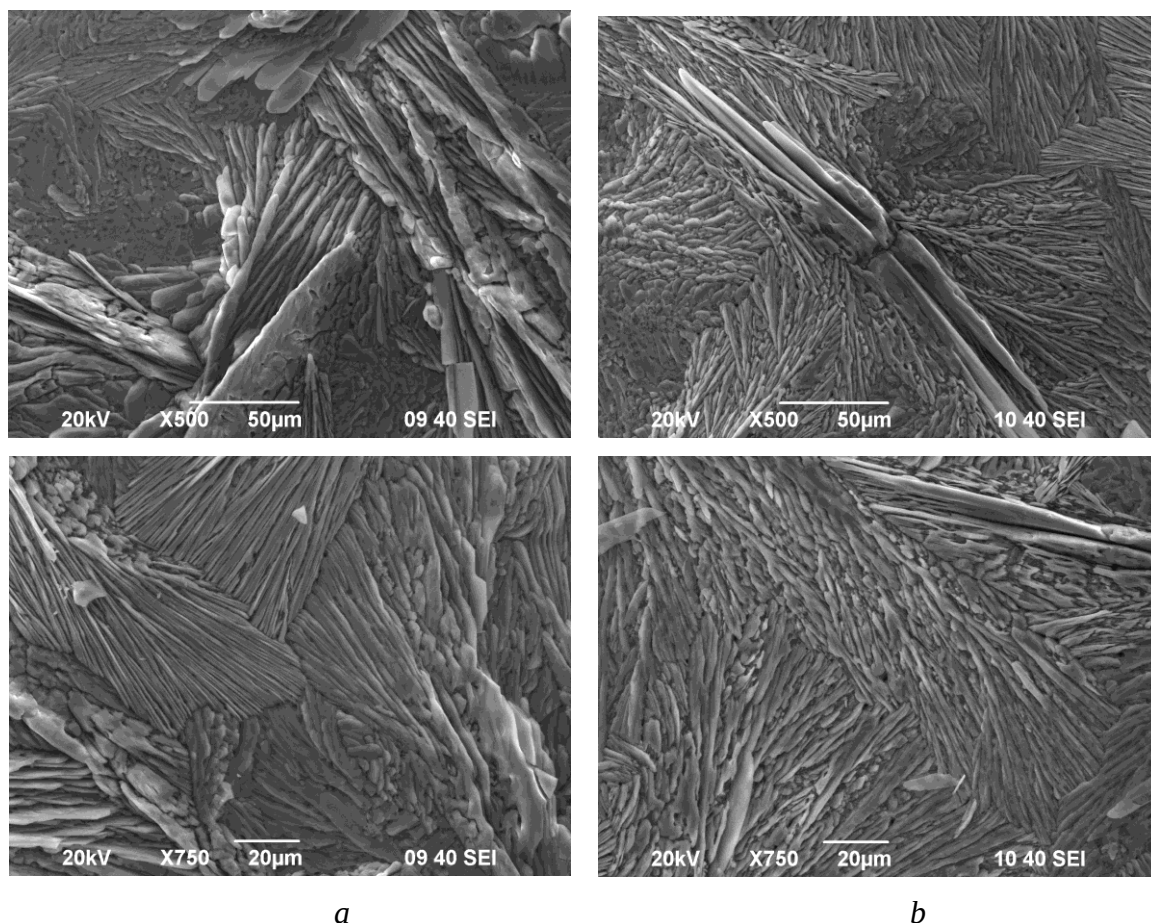




Фиг.4.2.10. Микрофотографии на фосфатно покритие
a-KAF-101 ZT; b- КАФ-90 ZC

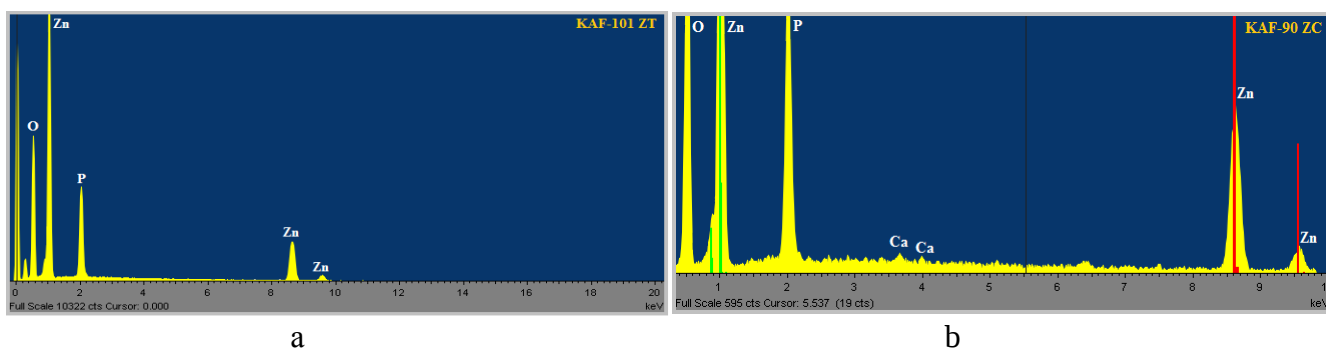
От изображенията, представени на двете фигури се вижда, че хабитусът на покритията е постоянен – кристалите се формират от един център и нарастват сферолитоподобно. Размерите на кристалите са между 2 и 200 μm . Като по-съществена разлика може да се посочи наличието на по-добре изразени и с по-големи размери «листоподобни» форми на част от кристалитите получени в KAF-101 ZN и KAF-90 ZM.

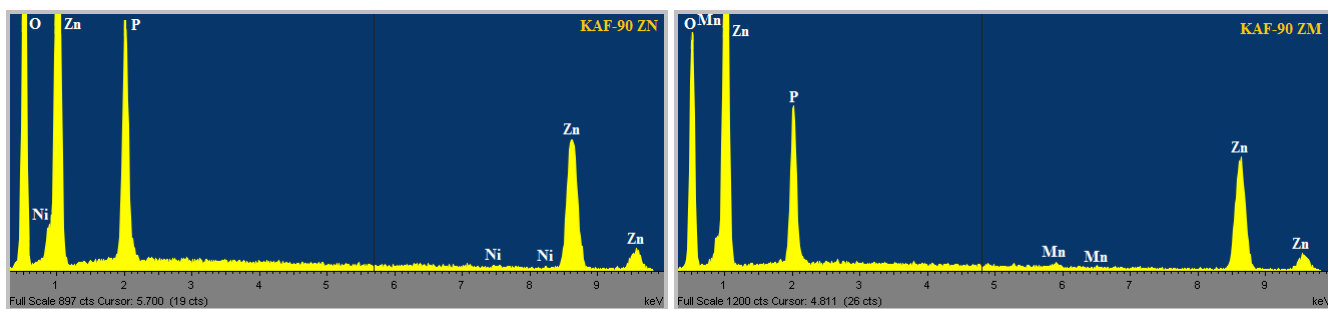




Фиг.4.2.11. Микрофотографии на фосфатно покритие: а-KAF-90 ZN; б- KAF-90 ZM

На фиг.4.2.12 са показани **EDX-спектрите** на кристални фосфатни покрития, получени в разтвори на изследваните препарати. В Таблица 4.2.3 са представени количествата на основните елементи, съдържащи се в покритията. Работните разтвори, за всички изследвани препарати, в които са получени покритията са с концентрация 10 об. %, температура 60°C и времетраене 10 min. От данните на EDX – анализа за кристалните фосфатни покрития, посочени в Таблица 4.2.3, се вижда, че количествата на елементите O, P и Zn в покритията са приблизително равни при всички изследвани препарати. Елементите Ca, Ni и Mn не са открити в състава на KAF-101 ZT, а са регистрирани в съответните му модифицирани препарати.



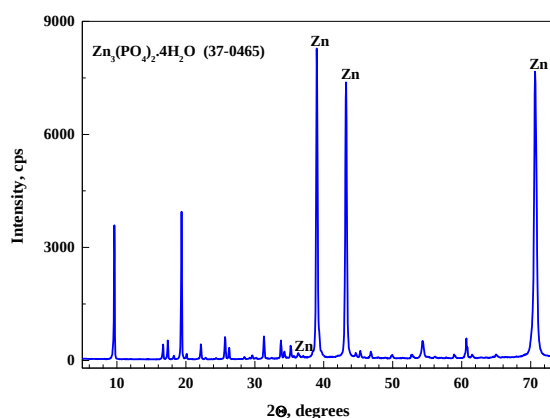


Фиг. 4.2.12. EDX – анализ на кристални фосфатни покрития:
a/ KAF-101 ZT; b/ KAF-90 ZC; c/ KAF-90 ZN ; d/ KAF-90 ZM

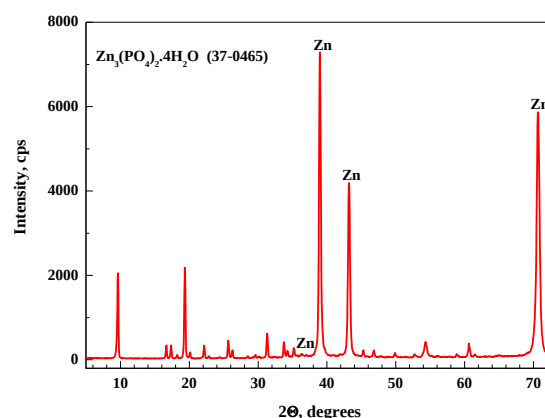
Таблица 4.2.3
Елементен състав на фосфатните покрития, EDX – анализ

Elemens	KAF-101ZT		KAF-90ZC		KAF-90ZN		KAF-90ZM	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
O	43.24	70.96	37.90	67.00	37.94	64.26	35.40	65.13
P	13.99	11.86	12.60	11.51	11.85	0.37	11.43	10.86
Zn	42.76	17.18	48.38	20.93	46.39	19.23	52.50	23.65
Ni	-	-	-	-	3.82	6.14	-	-
Ca	-	-	1.12	0.56	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	0.67	0.36
Totals	100	100	100	100	100	100	100	100

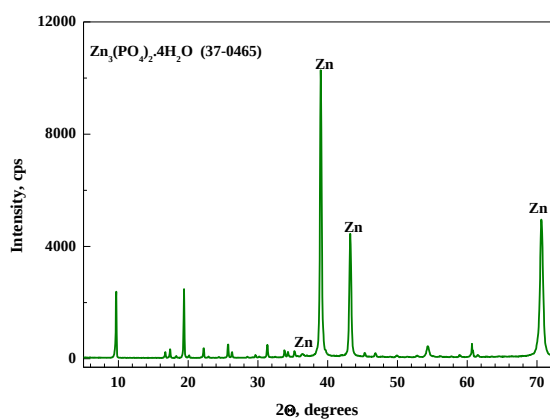
На фиг. 4.2.13 са представени XRD-спектрите на получените в цинков и в модифицираните цинкови препарати, кристални фосфатни покрития.



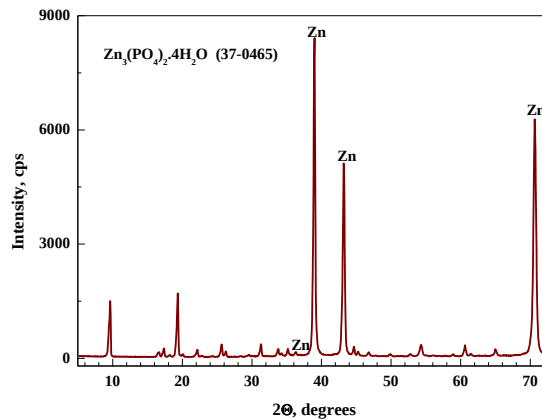
a



b



c



d

Фиг. 4.2.13. XRD – спектри на кристални фосфатни покрития:
a/ KAF-101 ZT; b/ KAF-90 ZC; c/ KAF-90 ZN ; d/ KAF-90 ZM

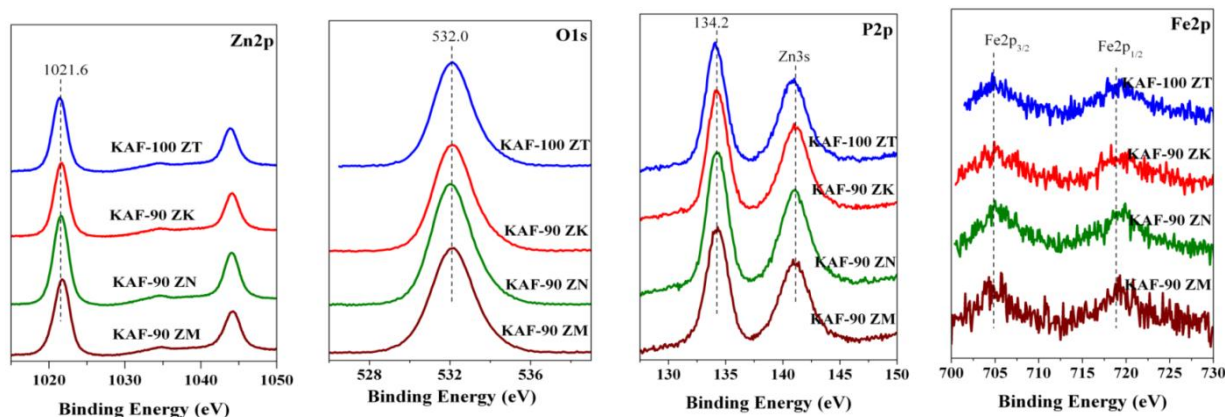
Рентгенофазовият анализ показва наличието основно на хопеит – $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в покритията. Наблюдаваните отмествания на някои от пиковите на рентгенограмите на модифицираните препарати, както и на тяхната интензивност, спрямо цинковия препарат, показват вероятното частично заместване на Zn в хопеита с Ca, Ni и Mn, но то не е достатъчно за отчетливото идентифициране на формирането на нова фаза. Разновидностите на хопеита могат да бъдат класифицирани като квази-хопеит, съответно на калция, никела и мангана.

Посредством *XPS* - *анализи* са определени състава и химичното (валентно) състояние на повърхността на покритията. На фиг. 4.2.14 са представени Zn2p, O1s, P2p и Fe2p фотоелектронните спектри, регистрирани при анализа на кристалните фосфатни покрития. Стойностите на свързващите енергии на Zn2p и O1s, регистрирани за кристалните фосфатни покрития са съответно 1021.6 eV и 532.0 eV. Тези стойности съответстват на типичния диапазон на ZnO.

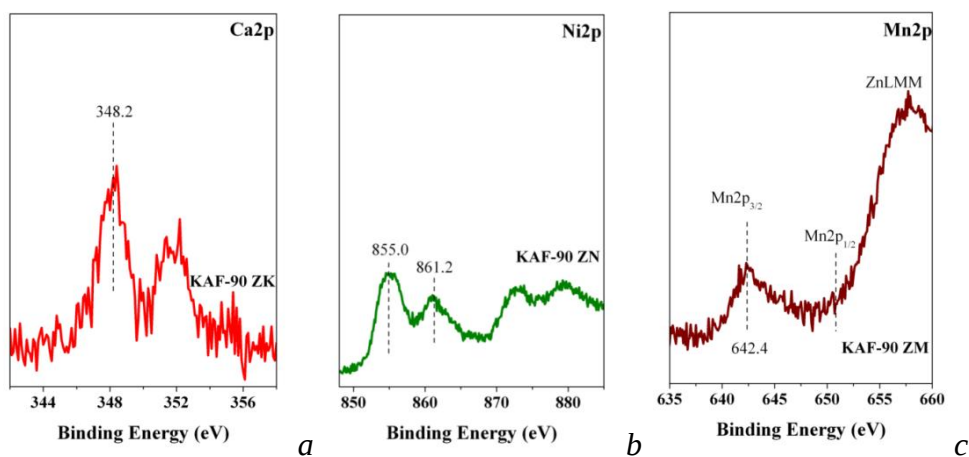
Стойността на свързващата енергия на P2p е 134.2 eV, което предполага, че като съединение най-вероятно е под формата на P_2O_5 и (V)-валентно състояние. Регистриран е и спектър на Fe2p във всички видове кристални фосфатни покрития. Желязото, по всяка вероятност, „прозира“ през цинковото покритие от подложката – то е регистрирано и в малки количества, както се вижда от Таблица 4.2.4.

На фиг. 4.2.15 са представени регистрираните фотоелектронни спектри на Ca2p, Ni2p и Mn2p. Тези елементи присъстват в покритията, получени от препаратите, модифицирани с тях. От съответните стойности за свързващите енергии 348.2 eV за Ca2p, 855.0 eV и 861.2 eV за Ni2p, както и 642.4 eV за Mn2p можем да предположим, че в покритията те се намират основно под формата на оксиди. Валентното състояние на тези

елементи в съответните покрития, като се съди от стойностите на свързващите енергии: за Ca (II), за Ni (II) и за Mn (IV) валентност.



Фиг. 4.2.14. XPS-спектри на елементите в кристалните фосфатни покрития



Фиг. 4.2.15. XPS-спектри на елементите в кристалните фосфатни покрития: а- KAF-90 ZC; b- KAF-90 ZN; c- KAF-90 ZM

В Таблица 4.2.4 са представени концентрациите в атомни проценти на елементите, открити в различните кристални фосфатни филми, посредством XPS-анализи.

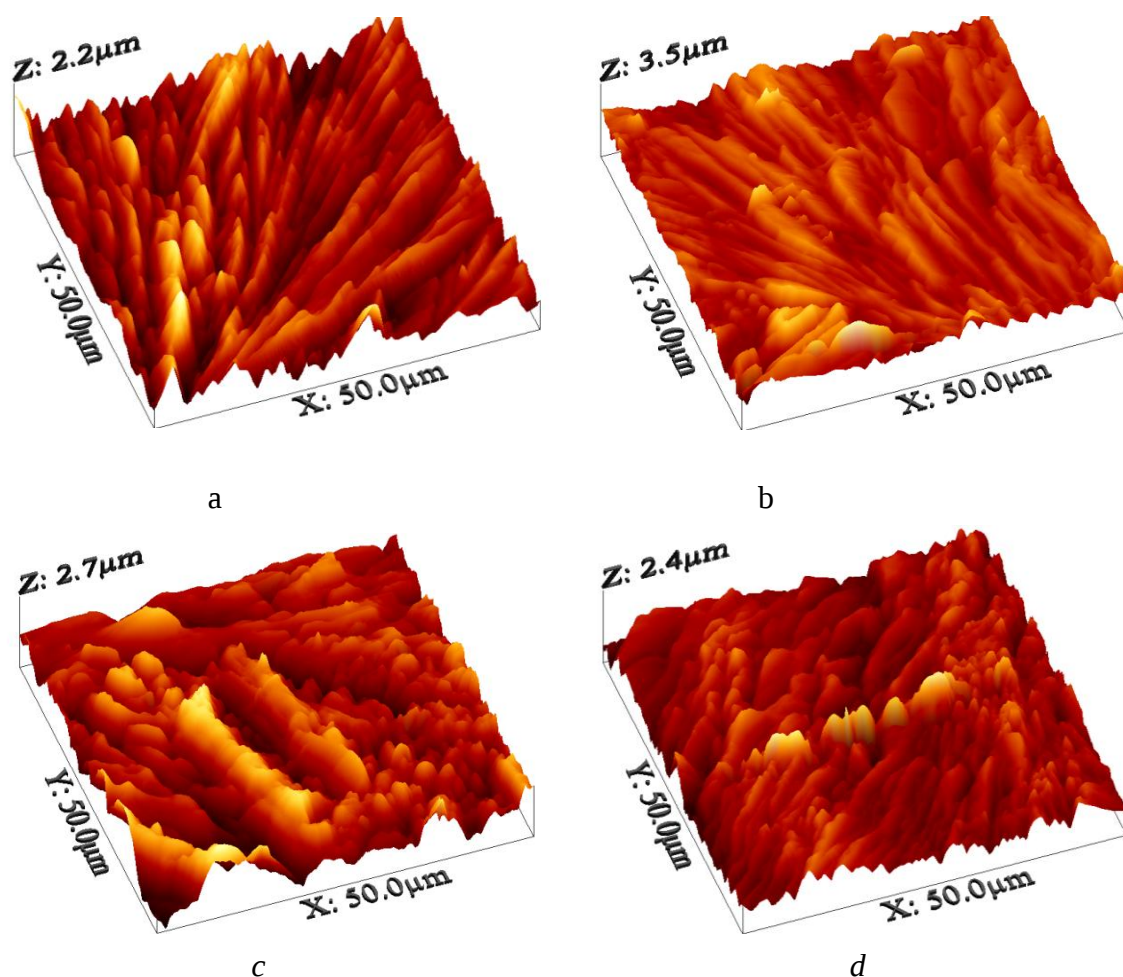
Таблица 4.2.4
Елементен състав на кристалните покрития, at. %

Sample	O [at. %]	P [at.%]	Zn [at. %]	Fe [at. %]	Mn [at. %]	Ni [at. %]	Ca [at. %]
KAF-101 ZT	64.9	20.1	14.6	0.4	—	—	—
KAF-90 ZC	65.0	19.4	13.6	1.0	—	—	1.0
KAF-90 ZN	64.0	19.3	14.8	0.7	—	1.2	—
KAF-90 ZM	64.4	18.9	14.6	0.9	1.2	—	—

AFM- измерванията са извършени по методиката описана в т. 3.1.3.6. AFM изображенията на повърхността на кристалните фосфатни покрития, получени върху

подбраната площ на сканиране, са показани на фиг.4.2.17. Наблюдава се ясно изразената кристална структура на покритията. Както следва да се очаква, тук грапавостта е много по-голяма в сравнение с аморфните фосфатни покрития. Последното се потвърждава и от данните за грапавостта, посочени в Таблица 4.2.5.

Поради силно развитата кристална структура (с големи размери на кристалите) подбраните площи за сканиране са 50 μm по X и 50 μm по Y.



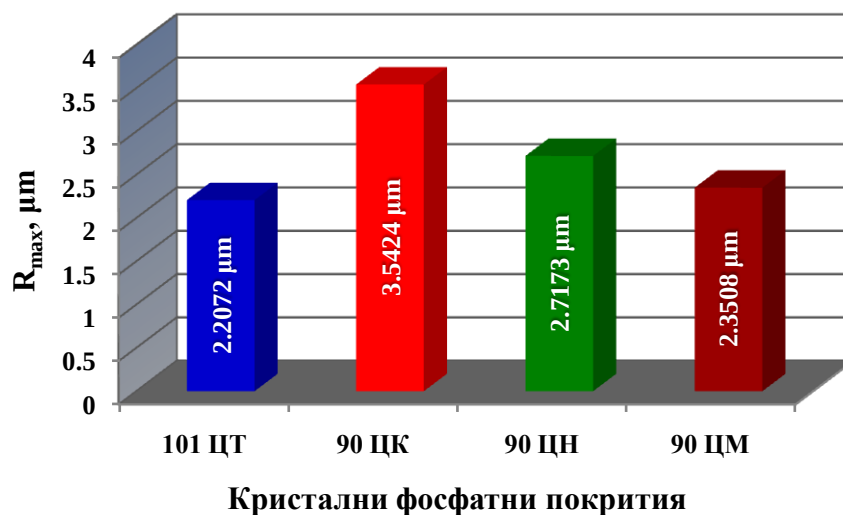
Фиг. 4.2.17. AFM триизмерни изображения на повърхността на кристални фосфатни покрития: a- KAF-101 ZT; b- KAF-90 ZC; c- KAF-90 ZN; d- KAF-90 ZM

На фиг.4.2.20 са показани сравнителните диаграми на основните параметри за грапавост R_{max} и R_a .

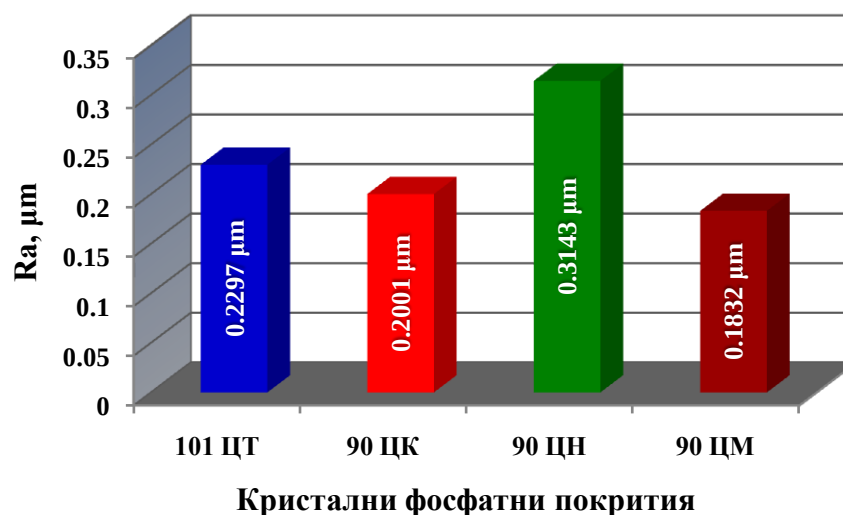
Таблица 4.2.5

Грапавост

Образец	Surface area, μm^2	Rq , μm	Ra , μm	R_{max} , μm	Rp , μm	Rv , μm
KAF-101 ZT	2852.71	0.288	0.2297	2.2072	1.22	-0.99
KAF-90 ZC	2938.64	0.256	0.2001	3.5424	1.63	-1.91
KAF-90 ZN	3051.42	0.3986	0.3143	2.7173	1.46	-1.26
KAF-90 ZM	3038.57	0.2292	0.1832	2.3508	1.36	-0.99



a

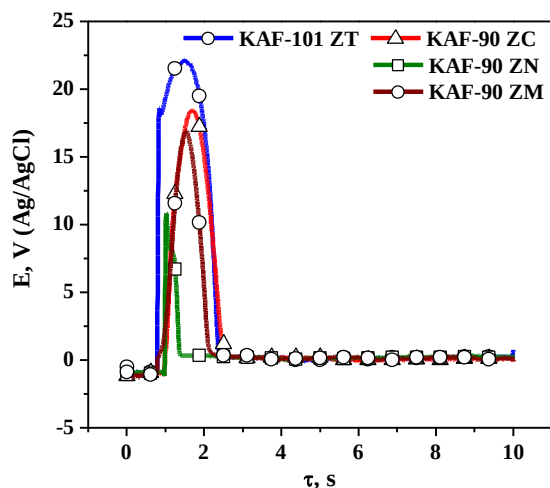


b

Фиг.4.2.20. Сравнителна диаграма на параметрите: а- R_{max} и б- средно-аритметична грапавост (Ra) на изследваните покрития

Електрохимичното определяне на защитните свойства се състои в измерване на максимума на анодния потенциал, $E_{A_{max}}$, по време на галваностатична поляризация в подходящ електролит ($NaCl + Na_2SO_4$; 6 + 94 $g l^{-1}$). На всеки образец са проведени най-малко по три измервания, като за по-голяма точност от всеки вид покритие (една серия) има по три образца. Анодните отнасяния на покритията показват, че по-добрите корозионно-защитни свойства съответстват на по-висок максимум на анодния потенциал.

В Таблица 4.2.6 са представени резултатите от отделните измервания, както и усреднените стойности за всеки образец и всяка серия. Ходът на кривите аноден потенциал-време, за всяко покритие, е илюстриран на фиг.4.2.21, като са подбрани най-добрите криви от всяка серия.



Фиг. 4.2.21. Зависимости потенциал-време (E , V - τ , s) по време на галваностатична поляризация на кристалните фосфатни покрития

Таблица 4.2.6

Стойности на анодния потенциал, V

Образец	Максимум на анодния потенциал, V					Средно за образеца, V	Средно за серията, V
Zn – 1	2.0	2.0	2.0			2.0	
Zn – 2	2.0	2.0	2.0			2.0	
Zn – 3	2.0	2.0	2.0			2.0	2.0
101ZT – 1	28.0	24.0	24.5			25.5	
101ZT – 2	10.0	9.0	14.0	8.5	9.5	10.2	
101ZT – 3	9.0	12.0	9.5			10.2	15.3
90 ZC – 1	21.0	19.0	21.5			20.5	
90 ZC – 2	10.5	8.5	8.5			9.2	
90 ZC – 3	9.5	9.0	10.0			9.5	13.1
90 ZN – 1	12.0	11.0	12.0			11.7	
90 ZN – 2	12.5	14.0	15.0			13.8	
90 ZN – 3	17.0	19.5	16.5			17.7	14.4
90 ZM – 1	19.0	15.5	22.0	10.5		16.8	
90 ZM – 2	19.5	20.0	18.0			19.2	
90 ZM – 3	10.5	7.5	8.0			8.7	14.9

От хода на кривите на фиг.4.2.21 се вижда, че от 5-та до 8-ма серия (KAF-101 ZT и KAF-90 ZM) кристални фосфатни покрития имат близки стойности на максимума на анодния потенциал. По този показател може да се очаква и близко отнасяне на образците при изпитване в неутрална солена мъгла (виж точка 4.2.11). Максимумите на анодните потенциали на част от образците с кристални фосфатни покрития са значително по

разлети (по-голяма интегрална площ под максимумите), което е указание за по-голям защитен капацитет.

Корозионните изпитвания в NSS са извършени по методиката описана в т.3.1.4.2. Предварителният оглед на образците преди корозионните изпитвания показва, че същите са със сравнително еднороден външен вид. При поставянето им върху стендовете в камерата е съблюдавано на корозионно въздействие да бъде подложена по-хомогенната страна на всеки образец. Върху другата страна на образците са проведени електрохимични изследвания, съгласно протокола за тези изпитвания.

Оценката на резултатите от изпитването за **корозионна устойчивост на покритията** се извършва съгласно описанието в т.4.1.10. Още след 1-я цикъл за всички образци се наблюдава съществена промяна на външния вид. Освен това, в различна степен, образците са покрити с бели корозионни продукти (*бяла ръжда*), характерни при корозия на цинка в NSS, като в по-голяма степен това се отнася за 3-те образца само с цинково покритие.

Резултатите от корозионните изпитвания до *бяла ръжда*, съгласно методиката за оценка на резултатите описана в т.4.1.10, са представени в Таблица 4.2.7.

Образците от всички серии, включително и трите с цинково покритие, не са кородирали до *червена ръжда* (0% поразена площ), независимо от сериозните корозионни поражения на покритията с *бяла ръжда* за част от сериите, т.е. всички те са останали с **бал 10** за корозионно-защитна способност на покритието по отношение на стоманената подложка до края на корозионните изпитвания (8 цикъла). Така получените резултати, в случая за *червена ръжда*, не се нуждаят от таблично представяне.

За онагледяване на резултатите от корозионните изпитвания в неутрална солена мъгла са приложени фотографии на образците преди, по време и в края на изпитванията. На фиг.4.2.22 са показани фотоснимки на повърхността на образците по време на изпитванията, като са подбрани снимки в началото, в средата и в края на експеримента.

1. Всички покрития още след първия цикъл бяха покрити с *бяла ръжда*, като в по-голяма степен това е изразено при 3-те образци с нефосфатирани цинкови покрития. Пробите с кристални фосфатни покрития (5-та ÷ 8-ма серия) бяха поразени на неочняваната (обратната) страна, в не по-малка степен от лицевата (очняваната) страна. Последното може би се дължи на фкта, че кристалните фосфатни покрития не са предназначени да се използват самостоятелно, а като подслой за осигуряване на адхезия с последващи покрития.

Таблица 4.2.7

Серия №	Степен на поражение до бяла ръжда, в % (в балове)							
	1-ви	2-ри	3-ти	4-ти	5-ти	6-ти	7-ми	8-ми
	цикъл, 24-я час	цикъл, 48-я час	цикъл, 72-я час	цикъл, 96-я час	цикъл, 120-я час	цикъл, 144-я час	цикъл, 168-я час	цикъл, 192-я час
Zn – 1	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
Zn – 2	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)
Zn – 3	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64 (0)	>64(0)
За серията	≈50(1)	≈50(1)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64(0)	>64 (0)	>64(0)
101ZT – 1	9 (3)	10 (3)	10 (3)	11 (3)	13 (3)	13 (3)	14 (3)	14 (3)
101ZT – 2	10 (3)	11 (3)	11 (3)	12 (3)	14 (3)	15 (3)	15 (3)	16 (3)
101ZT – 3	9 (3)	9 (3)	10 (3)	10 (3)	11 (3)	11 (3)	12 (3)	14 (3)
За серията	9 (3)	10 (3)	10 (3)	11 (3)	13 (3)	13 (3)	14 (3)	15 (3)
90 ZC – 1	8 (4)	10 (3)	10 (3)	11 (3)	13 (3)	14 (3)	14 (3)	14 (3)
90 ZC – 2	9 (3)	11 (3)	11 (3)	11 (3)	12 (3)	12 (3)	13 (3)	13 (3)
90 ZC – 3	8 (4)	9 (3)	10 (3)	10 (3)	11 (3)	11 (3)	12 (3)	13 (3)
За серията	8 (4)	10 (3)	10 (3)	11 (3)	12 (3)	12 (3)	13 (3)	13 (3)
90 ZN – 1	12 (3)	13 (3)	13 (3)	15 (3)	15 (3)	16 (3)	18 (2)	18 (2)
90 ZN – 2	9 (3)	10 (3)	11 (3)	13 (3)	13 (3)	15 (3)	16 (3)	16 (3)
90 ZN – 3	8 (3)	9 (3)	9 (3)	11 (3)	13 (3)	13 (3)	14 (3)	15 (3)
За серията	10 (3)	11 (3)	11 (3)	13 (3)	14 (3)	15 (3)	16 (3)	16 (3)
90 ZM – 1	10 (3)	10 (3)	12 (3)	12 (3)	13 (3)	16 (3)	16 (3)	16 (3)
90 ZM – 2	4 (4)	5 (4)	6 (4)	10 (3)	11 (3)	12 (3)	13 (3)	14 (3)
90 ZM – 3	7 (4)	7 (4)	9 (3)	9 (3)	10 (3)	12 (3)	13 (3)	14 (3)
За серията	7 (4)	7 (4)	9 (3)	10 (3)	11 (3)	13 (3)	14 (3)	15 (3)

При всички кристални фосфатни покрития (5-та ÷ 8-ма серия) корозионните продукти, които са се образували на повърхността в началото на изпитването се запазват в почти същия вид до края на изпитването.

2. От гореизложеното, данните от Таблица 4.2.7 и от сравнението между всички серии по отношение на корозионната устойчивост на покритията до бяла ръжда определено може да се отбележи, че всички кристални фосфатни покрития (5-та ÷ 8-ма

серия) са със сходно поведение и могат да бъдат сравнени с това при аморфните фосфатни покрития (3-та и 4-та серия), с по-малки и по-плитки корозионни петна (язви).

3. До 8-я цикъл, включително, на образците от всички серии не се появи *червена ръжда*.

4. Сравняването на резултатите от корозионните изпитвания в неутрална солена мъгла и електрохимичните измервания показва добра корелация между двата метода, взаимно допълване, а с това и по-пълно охарактеризиране на корозионно-електрохимичното отнасяне на изследваните образци.



a/



b/



c/

Фиг. 4.2.22. Състояние на повърхността на образците по време на изпитването в NSS: а-на 24-я час /1-ви цикъл/; б- на 96-я час /4-ти цикъл/; с- на 192-я час /8-ми цикъл/

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощта на химични, електрохимични и разнообразни физикоаналитични методи са изследвани свойствата и процесите на аморфно и кристално фосфатиране на цинкови повърхности с новоразработени фосфатиращи препарати. Резултатите са обобщени в следните *изводи*:

5.1. Аморфно фосфатиране:

5.1.1. Повишаването на температурата на разтворите от 20°C до 60°C води до нарастване на масата/дебелината на покритията при всички стойности на рН – с най-голяма дебелина са покритията при 60°C.

5.1.2. При рН 2.0 и 4.0 се получават сравнително еднакви по дебелина/маса покрития, докато при рН 6.0 те са близо 2 пъти по-тънки, за всички температури на разтворите. Последното може да се обясни с по-слабото разтваряне на цинковата повърхност в намалената агресивност на разтворите с рН 6.0.

5.1.3. При най-високата изследвана концентрация (15 %) на разтвора, се получават покрития с най-малка маса, при еднакви други условия.

5.1.4. Масата/дебелината на получаваните аморфни покрития нараства с времето и с плътността на поляризиращия ток, при всички изследвани температури.

5.1.5. SEM анализите показаха, че при по-тънките аморфни покрития, повърхността е равномерно покрита с плътен фин филм, а при по-дебелите покрития – със силно напукана/набраздена покривка.

5.1.6. AFM анализите, които са извършени върху сравнително малка площ, показаха че по-тънките покрития са с по-висока грапавост, в сравнение с по-дебелите аморфни фосфатни покрития.

5.1.7. Основните елементи, съдържащи се в аморфните покрития са Мо, Р, О, Zn, Ni, Fe – най-вероятно под формата на фосфати, молибдати и оксиди.

5.1.8. Корозионната устойчивост на аморфните покрития, определена в моделни водни разтвори на NaCl и NH₄NO₃, установи че потенциалът на нефосфатираните образци е по-отрицателен от потенциала на фосфатираните, което показва че тези покрития проявяват защитни свойства спрямо цинка.

5.1.9. С увеличаване дебелината на аморфните фосфатни покрития, формирани върху цинкови повърхности, се повишава корозионната устойчивост и защитната способност на покритията, спрямо цинковата подложка (NSS и корозионен тестер).

5.2. Кристално фосфатиране:

5.2.1. При фосфатиране на цинкови повърхности с фосфатиращ препарат *KAF-101ZT* и модифицирания с калций *KAF-90ZC*, кристални покрития с по-голяма дебелина/маса се получават при най-краткото време на експониране на образците в работната среда, за всички концентрации и температури на разтворите. При модифицирането с никел и манган (*KAF-90ZN* и *KAF-90ZM*) кристални фосфатни покрития с най-голяма дебелина/маса се получават при най-високата температура на работните разтвори - 60°C, а най-малка, при 20°C – до около 5-та минута.

5.2.2. Изместването на електродните потенциали по време на формиране на кристалните фосфатни покрития върху цинкови повърхности е в положителна посока и е в следната последователност: *KAF-101ZT* < *KAF-90ZN* < *KAF-90ZC* < *KAF-90ZM*.

5.2.3. SEM анализите показаха, че хабитусът на покритията е постоянен – кристалите се формират от един център и нарастват сферолитоподобно. Размерите на кристалите са между 2 и 200 µm. Като по-съществена разлика може да се посочи наличието на по-добре изразени и с по-големи размери «листоподобни» форми на част от кристалитите, получени в *KAF-101 ZN* и *KAF-90 ZM*.

5.2.4. Основната фаза в кристалните фосфатни покрития е хопеит – $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Наблюдаваните отмествания на някои от пикове на рентгенограмите на модифицираните препарати, както и на тяхната интензивност, спрямо цинковия препарат, показват частично заместване на Zn в хопеита с Ca, Ni и Mn, но то не е достатъчно за идентифицирането на нова фаза. Разновидностите на хопеита могат да бъдат класифицирани като квази-хопеит, съответно на калция, никела и мангана.

5.2.5. Корозионната устойчивост на кристалните покрития, определена в моделни водни разтвори на NaCl, установи че потенциалът на нефосфатираните цинкови образци заема междинни стойности – той е по-отрицателен за модифицирания с никел и немодифицирания цинков препарат, а за модифицираните с калций и манган препарати е с по-положителни стойности. Въпреки сравнително малката разлика между стационарните потенциали, този метод позволява класифицирането по защитна способност на изследваните фосфатиращи препарати спрямо цинка.

5.2.6. Определената корозионната устойчивост и защитна способност на кристалните покрития, спрямо цинковата подложка (NSS и корозионен тестер) е приблизително равна за базовия и модифицираните с Ca и Mn, и малко по-ниска за *KAF-101 ZN*.

ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИЯТА:

Основните приноси на дисертационният труд са с научно и приложно-технологичен характер:

- ✓ Разработени са нови препарати за аморфно и кристално фосфатиране на цинк и цинкови сплави. Определени са стойностите на най-важните показатели, характеризиращи тези препарати.

- ✓ Изучени и оптимизирани са стойностите на параметрите, управляващи фосфатиращите процеси – концентрация, температура, рН, продължителност, поляризация и др.

- ✓ Определени са състава, структурата, грапавостта, устойчивостта и защитната способност на аморфните и кристалните фосфатни покрития в моделни и стандартизирани среди и условия, и е направена оценка за техните качества.

- ✓ Разработени са технологии за промишлено аморфно и кристално фосфатиране на цинк и негови сплави, които са внедрени в практиката.

СПИСЪК
на научните публикации, включени в дисертационният труд

Публикации в пълен текст:

1. Ivanova D., L. Fachikov. Phosphating of cold galvanized carbon steel, J.of the UCTM, Sofia, 42, 2, 2007, p.159-162.
2. D. Ivanova, L. Fachikov, “Phosphating of zinc surfaces in zinc-calcium solutions”, Bulgarian Chem. Communications, v.43, №1, 2011, p. 54-59.
3. L. Fachikov, D. Ivanova, “Surface treatment of zinc coatings by molybdate solutions”, Applied Surface Science, v. 258, № 24, 2012, p. 10160– 10167.

Доклади в сборници на международни конференции:

1. Fachikov L., D. Ivanova. “Passivation of Zinc Coatings in Solutions not Containing Cr^{+6} ”, 4th International Conference “ZINC 2006”, 11-12 September 2006, Plovdiv, Bulgaria, p.119-127.
2. Fachikov L., D. Ivanova. Passivation of Zinc Surfaces by Molibdenum Solutions, 1st Int. Conf. “Corrosion and Material Protection” (EFC event № 294). 1-4 October 2007, Prague, R. Czech – (CD).
3. D. Ivanova, Y. Tumbaleva, Fachikov L. Phosphating of electrolytic zinc-plated carbon steel in zinc-calcium preparations, Sixth Intern. Conf. of the Chem. Societies of the South-Eastern Eur. Countries, 10-14 Sept. 2008, Sofia, Bulgaria, p. 26 (book of abstracts).

Доклади на национални конференции

1. Д. Иванова, А. Сотиров, Л. Фачиков, Нехроматно пасивирание на цинкови покрития. III^{та} Научна постерна сесия за студенти, докторанти, млади преподаватели и учени, ХТМУ, София, 19 май 2006 г.
2. Fachikov L., D. Ivanova. Passivation of Zinc Surfaces by Molibdate Solutions, V^{та} Научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени, ХТМУ, София, 22 май 2008 г.
3. D. Ivanova, L. Fachikov, “Phosphating of zinc surfaces in zinc-calcium solutions”, Sofia Electrochemical Days, May 11-13, 2010, (book of abstract), p. 42.
4. D. Ivanova, Y. Tumbaleva, V. Lazov, D. Minchev, L. Fachikov, “Phosphating of zinc surfaces in zinc-calcium solutions”, VII^{ма} Научна, постерна сесия за млади учени, ХТМУ, София, 19 май 2010 г., сборник абстракти, стр. 26.
5. Хр. Велинова, В. Лазов, Д. Иванова, Л. Фачиков, Характеризиране на аморфни и кристални фосфатни покрития върху цинкови повърхности, IX научна, постерна сесия, ХТМУ, София, 18 май 2012 г., сборник абстракти, стр. 30.