



KAPITEL 7 / CHAPTER 7¹
**EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF ZINK
ELECTROPLATED COATINGS**

DOI: 10.30890/2709-2313.2024-32-00-040

Вступ.

Широке застосування гальванічних покриттів в машино- та приладобудуванні сприяє постійному дослідженню та вдосконаленню технології їх нанесення з метою як економічності виробництва, так і покращення різноманітних властивостей покриттів. Серед основних переваг гальванічних покриттів слід відмітити можливість формування покриттів з різною товщиною та структурою на металевих та неметалевих виробках, отримання одного типу покриття з різними властивостями (блискуче або матове, тверде або м'яке, гладке або шорстке і т.п.). а також висока корозійна стійкість [1-3]. Основними методами оцінки якості та протикорозійної ефективності гальванічних покриттів в промислових та лабораторних умовах, які встановлені технологічними регламентами та відповідними стандартами, є візуальне обстеження, визначення товщини та адгезії, випробування у кліматокамерах сольового туману [3 - 10]. Зокрема, якісним показником для випробувань цинкових покриттів в камері сольового туману є поява перших ознак білих продуктів корозії після 2 годин випробувань за візуальним обстеженням [4-6]. Основним кількісним показником є масовий показник, що визначається за втратою маси, тобто масометрія після довготривалих випробувань і видалення продуктів корозії.

Перевагами електрохімічного методу поляризаційного опору (R_p) є те, що він дозволяє отримувати миттєві значення поляризаційного опору, тому може бути застосований для випробувань корозійної стійкості та корозійного моніторингу, і на ранніх стадіях виявити небезпечні параметри зміни стійкості покриття, наприклад, підвищену поруватість, дефектність, несучільність і т.п., які згодом можуть привести до корозійних руйнувань [7-9;11-13]. Тому оперативне визначення корозійної стійкості гальванічних покриттів є важливим

¹Authors: Bilousova Nina, Frolenkova Svitlana, Motronyuk Tetiana



і актуальним, як при розробленні нових електролітів та технологічних режимів отримання покриттів, так і при їх фінішній обробці для визначення довготривалості надійного протикорозійного захисту [11,13].

Мета роботи – експресним методом R_p провести порівняльну оцінку протикорозійних властивостей гальванічних цинкових покриттів різної якості, з фінішною обробкою та без неї в розчинах з різною корозійною агресивністю та встановити оптимальну тривалість випробувань для отримання сталих показників.

Методика

Гальванічні цинкові покриття наносили на зразки з маловуглецевої сталі 20 в промислових та лабораторних умовах. Нанесені покриття відрізнялись зовнішнім виглядом, мікроструктурою, властивостями. Вибір електролітів для проведення досліджень ґрунтувався на порівнянні загальноновживаних на виробництві електролітах та сульфатного електроліту нового складу з добавкою лимонної кислоти (Таблиця 1).

Основи методу поляризаційного опору як методу дослідження корозійної агресивності системи метал – середовище, так і протикорозійної ефективності інгібіторів описані в [10-11,14]. Поляризаційний опір вимірювали приладом P5126 [12,14], що використовує імпульси гальваностатичної поляризації в межах 20-30 мВ тривалістю 5-40 с. Дослідження проводили у стаціонарному режимі без перемішування в умовах природної аерації повітря за кімнатної температури, яка в окремих дослідах становила 14 і 25 °С. Двоелектродні давачі (рис. 1) занурювали у хімічні стакани ємністю 100 мл так, щоб дзеркало розчину знаходилось на 2 см вище верхньої границі електродів. Зміну показників питомого поляризаційного опору $R_p^{пит} (\text{Ом}\cdot\text{см}^2) = f(\tau, \text{хвилини})$ визначали протягом 1- 2,5 годин через кожні 5-10 хвилин. Швидкість корозії за поляризаційним опором покриттів визначали за відомою формулою:

$$I_{cor} = \frac{B}{R_p} \quad (1),$$

з урахуванням коефіцієнту перерахунку B поляризаційного опору R_p на швидкість корозії I_{cor} [10, 11, 14].



Таблиця 1 - Склад електролітів цинкування та режими електролізу

№ п/п	Склад електроліту і вміст компонентів, г/л	Температура, °С	Густина струму, А/дм ²	Товщина покриття, мкм
Цинкатний *				
1	ZnO NaOH Екол – цинк-БлЩ	7 – 12 90 – 120 4-6	15 – 30	2 9
Цинкатний				
2	ZnO NaOH ЛВ 4584	10 100 5 мл	15 – 30	2-4 20
Сульфатний				
3	ZnSO ₄ · 7H ₂ O Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O Нафталін – 1,5 – дисульфокислоти динатрієвасіль	215 30 50 1	15 – 30	4 20
Сульфатний				
4	ZnSO ₄ · 7H ₂ O Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O Лимонна кислота	215 30 50 10	15 – 30	4 20
Амонійно-хлоридний				
5	ZnSO ₄ · 7H ₂ O NH ₄ Cl Ліконда ZnSR-A (мл) Ліконда ZnSR-B(мл)	80-100 140- 200 30-70 3-5	18-20	3 6

* Покриття наносили в промислових умовах у барабанних електролізерах

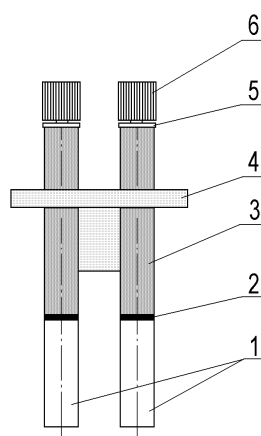
Для перерахунку поляризаційного опору на швидкість корозії I_{cor} в **мм/рік** в коефіцієнті **B** необхідно врахувати електрохімічні параметри корозійного процесу, фізико-хімічні показники металу, геометричні розміри електрода і безрозмірні коефіцієнти:

$$B = \frac{A \cdot 8760 \cdot 10 \cdot 2 \cdot K_e}{\rho \cdot n \cdot F \cdot S} \quad (\text{Ом} \cdot \text{мм/рік}) \quad (2)$$

де A – атомна маса металу; n – кількість електронів, в елементарному акті



(для металів Zn , $n = 2$); F – число Фарадея (26,8 А·год); S – площа одного електрода (для електродів у даному дослідженні $S = 6 \text{ см}^2$); ρ – густина металу (г/см^3); 8760 – кількість годин у календарному році; 10 – перевідний розмірний коефіцієнт (см/мм); 2 – число електродів в електрохімічній комірці; K_e – електрохімічний коефіцієнт, рівний при корозії сталі з кисневою деполяризацією співвідношенню $b_a/2,3$, де b_a – тафелівський нахил анодної поляризаційної кривої (оскільки тафелівський нахил катодної поляризаційної кривої при корозії у нейтральних середовищах з дифузійним відновленням розчиненого кисню $b_k \rightarrow \infty$).



1 – електрод; 2 – гумова прокладка; 3 – утримувач електродів;
4 – кришка; 5 – контактна шайба; 6 – контактна клема.

Рисунок 1 - Датчик ДК-1 індикатора поляризаційного опору Р5126

Таким чином, значення коефіцієнту B для досліджуваного металу Zn та покриття складало: $A_{\text{цинк}} = 65,38 \text{ г}$; $n = 2$, $K_e Z_n = 0,060/2,303 = 0,026 \text{ В}$; $\rho_{Zn} = 7,133 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$; $B_{Zn} = \frac{65,38 \cdot 8760 \cdot 2 \cdot 10 \cdot 0,02609}{7,133 \cdot 2 \cdot 26,8 \cdot 6} = 130 \text{ (Ом} \cdot \text{мм/рік)}$.

Експериментальне визначення і порівняння протикорозійних властивостей покриттів проводили у середовищах, які суттєво відрізняються за корозійною агресивністю: водопровідна вода м. Києва, розчини NaCl з концентрацією 3-5% та 3% розчин морської солі («Натуральна морська сіль» за ТУ У 24.5-32809889-001-2005: хлориди Cl^- (55,03 %), натрій Na^+ (30,59 %), сульфати SO_4^{2-} (7,68 %), магній Mg^{2+} (3,68 %), кальцій Ca^{2+} (1,18 %), калій K^+ (1,11 %), гідрокарбонати HCO_3^- (0,41 %), бром Br^- (0,19 %), борати BO_3^{3-} (0,08 %). Основні середньорічні



показники водопровідної води (за даними лабораторії іонного обміну і адсорбції КПІ ім. Сікорського) становили: твердість 3,5 – 4,0 мг-екв/дм³; лужність 3,0 - 3,5 мг-екв/дм³; загальний солевміст 350 – 430 мг/дм³; залізо загальне 0,1 – 0,2 мг/дм³; сульфати 1 – 20 мг/дм³; хлориди 16 – 18 мг/дм³; рН 7,0 – 7,5.

Попередня обробка поверхні зразків з цинковими покриттями полягала в наступному: при нанесенні покриття у виробничих та лабораторних умовах застосовували усі необхідні операції з підготовки поверхні: механічне зачищення шліфувальним папером середньої зернистості (180 WPF), знежирення та активація. В промислових умовах товщина цинкових покриттів була розрахована крапельним методом і становила - $\delta = 9$ мкм. Товщину покриттів, осаджених в лабораторії, визначали товщиноміром та ваговим методом (за приростом маси зразка), вона становила 6 та 20 мкм. За дійсне значення товщини приймали усереднену величину, отриману даними методами.

Робочі поверхні електродів з покриттям перед вимірюванням R_p ретельно протирали фільтрувальним папером. Зразки з цинковим покриттям з амонійно-хлоридного електроліту після тривалого зберігання в ексикаторі перед дослідженням знежирювали віденським вапном, промивали водопровідною водою, активували 10 секунд в 0,1М HCl і промивали дистильованою водою, просушували фільтрувальним папером.

Результати і обговорення

Для встановлення залежності протикорозійної тривкості металевої основи та шарів цинкового покриття від їх виду та товщини, а також різних методів фінішної обробки в пасивуючих розчинах, було досліджено вплив на них середовищ різної корозійної агресивності. Планувалось виявити відмінність у характеристиках якісного і неякісного покриттів, щоб визначити можливість їх кількісного порівняння за зміною величини поляризаційного опору за досягненням певного усталеного стану.

Оскільки метод R_p і обладнання дозволяють вимірювати показники на даний момент часу, то методичною особливістю оцінки його зміни в певній корозійній системі метал-розчин є тривалість випробування, що вимагає

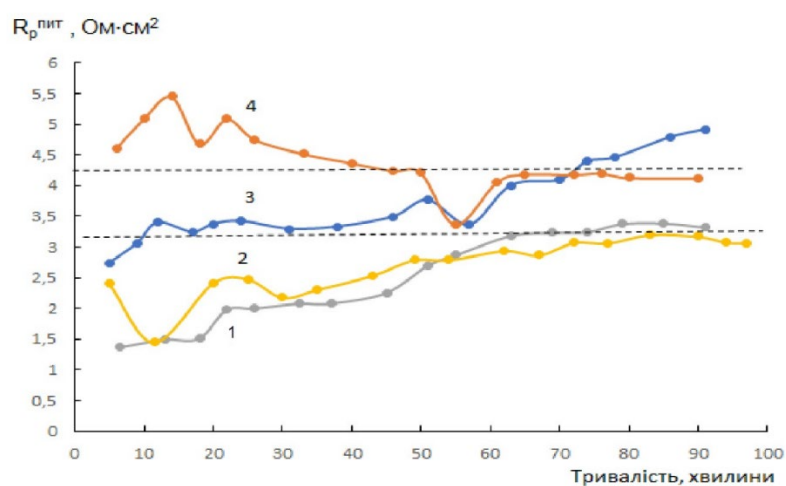


досягнення або недосягнення сталості корозійного процесу, яка в свою чергу пов'язана зі зміною потенціалу вільної корозії. Попередніми дослідженнями [11,13,15] та, зокрема, дослідженнями методом хронопотенціометрії на складних оксидах цинку різної наноструктури в 0,1М розчині сульфату натрію [16], було встановлено, що стійкий стан корозії металевої підкладки і покриття або усталення потенціалу вільної корозії досягається за 20 хвилин випробування. Отже, в даних дослідженнях тривалість випробування складала від 30 до 150 хвилин.

7.1. Порівняння характеристик металевого цинку та сталеві основи

Як видно з кривих залежностей зміни в часі $R_p^{\text{пит}} \text{ (Ом}\cdot\text{см}^2) = f(\tau)$ на рис.2, отриманих в паралельних дослідах для цинку (криві 1,2) та металу основи (сталі 20, криві 3,4), залежність питомого R_p в часі для цинку монотонно зростає, досягаючи сталості приблизно за 60 хвилин, а для металу основи в початковий період випробувань залежності суттєво різняться і мають більші коливання показників. Це пояснюється тим, що корозія сталі в нейтральному середовищі, яка перебігає з кисневою деполяризацією носить виражений нерівномірний характер з чітким поділом поверхні на катодні та анодні ділянки (рис. 3, а). Проте, за 60 хвилин випробувань показники R_p на двох різних парах електродів зближуються (криві 3,4). Тому можна вважати, що за такий час експозиції зразків досягається стійкий стан корозії металевої підкладки в електролітичному середовищі, це можна підтвердити, вимірявши потенціал відкритого ланцюга або потенціал вільної корозії.

Вигляд поверхні електродів металевого цинку, пошкодженого покриття та сталеві основи сталі 20 після випробувань (100 хвилин) після наведених на рис. 3.



1, 2 – металевий Zn; 3,4 – сталь 20.

Рисунок 2 - Зміна питомого поляризаційного опору металевої основи (сталь 20) і металевого цинку в 3% NaCl за температури 25 °С.

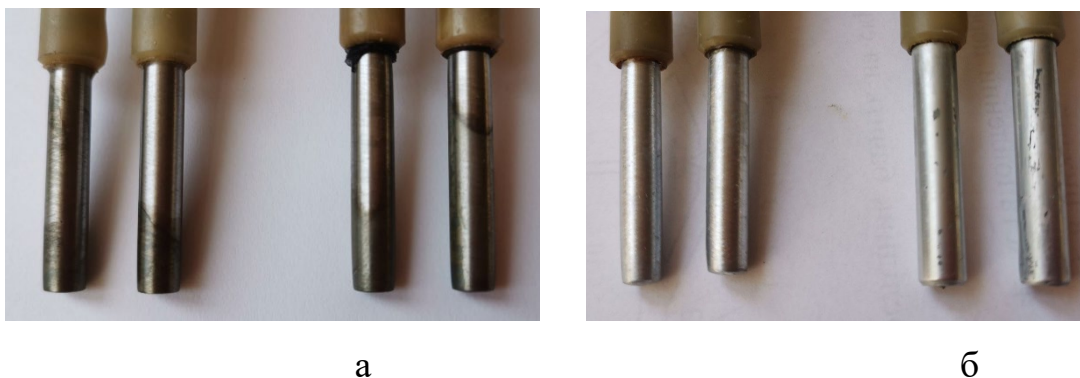


Рисунок 3 – Вигляд поверхні електродів давачів після випробувань в 3% NaCl за температури 25 °С : а - електроди зі сталі 20 після випробувань; б – цинк металевий (ліворуч) та електроди з пошкодженим цинковим покриттям (праворуч).

7.2. Дослідження і порівняння характеристик зміни R_p в часі для цинкових покриттів з сульфатного електроліту

Найпоширенішим серед промислових електролітів для звичайного та товстошарового цинкування сталевих виробів не складної конфігурації є сульфатний електроліт. При застосуванні густини струму $i=1-2$ А/дм² вихід



цинку за струмом становить 94-95% з отриманням рівномірних, гладких, світлих осадів. Органічні ПАВ у складі електроліту не підвищують вихід цинку за струмом, проте суттєво розширюють діапазон густин струму, що в свою чергу дозволяє інтенсифікувати процес осадження і впливає на текстуру і морфологію осаду [17-19].

У даному дослідженні для порівняння якості осадів (табл.1, №3;№4), нанесення цинкового покриття проводили також з цинкатного електроліту, який найчастіше застосовують при нанесенні шарів великої товщини (табл.1, №2). В цинкатному електроліті підвищення густини струму призводить до погіршення якості осаджуваного покриття, тому в ньому оптимальною густиною струму для формування якісного покриття є величина 2 А/дм².

Проаналізувавши якість отриманих покриттів, величини виходу цинку за струмом та швидкість осадження шарів, було встановлено, що оптимальним в даному випадку буде застосування сульфатного електроліту з органічною добавкою - лимонною кислотою, яка впливає на розсіювальну здатність електроліту і сприяє отриманню гладких щільних осадів [19]. Вибір сульфатного електроліту також обумовлено його більш низькою вартістю в порівнянні з цинкатним електролітом, стабільністю при роботі та екологічною безпекою, тобто легкістю утилізації перед скиданням в загальну каналізацію.

З метою підбору оптимальної концентрації лимонної кислоти, її вводили в сульфатний електроліт без інших добавок, фіксуючи приріст маси зразків та якість осадженого осаду за фіксований час.

Введення в об'єм електроліту лимонної кислоти істотно впливало на якість покриттів. Найбільш щільні, рівномірні за структурою та кольором шари отримували з електроліту з вмістом лимонної кислоти 10-20 г/л. Слід зауважити, що наявність цієї добавки впливає не лише на якість та зовнішній вигляд цинкового покриття. При збільшенні її концентрації в розчині від 0 до 10 г/л швидкість осадження цинку зростала від 0,958 до 0,969 мкм/хв. Збільшення концентрації лимонної кислоти вище 10 г/л на даний параметр не впливало. Для порівняння, швидкість осадження цинку була визначена і для процесу



формування цинкового шару з цинкатного електроліту, і вона виявилась найменшою – 0,92 мкм/хв.

Ефективність введення лимонної кислоти в сульфатний електроліт цинкування можна оцінити, встановивши також вплив цієї добавки на корозійну стійкість покриттів в 5% розчині NaCl. Так, вимірювання значень поляризаційного опору на сталевому зразку без нанесення цинкового покриття (Рис.4, крива 1) показує періодичне зростання та спадання показників, що свідчить про формування на поверхні сталевого зразка плівки продуктів корозії та поступове її розчинення під дією кисню та хлорид – іонів.

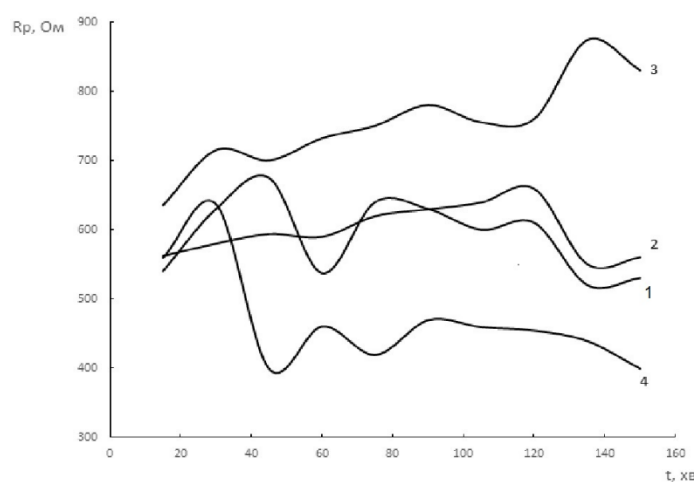


Рисунок 4 - Зміна R_p зразків сталі 20 та цинкових покриттів (20 мкм) в часі в розчині 5% хлориду натрію: 1 – не покритий сталевий зразок; 2 – сульфатний електроліт (табл.1, №3) з добавками НДН кислоти, 3 – сульфатний електроліт з добавкою 10 г/л лимонної кислоти (табл. 1, № 4); 4 – цинкатний з ЛВ 4584 (табл.1, №2).

Для зразка, вкритого цинком з сульфатного електроліту з добавками спостерігаються більші значення R_p (Рис.4, криві 2,3), ніж для непокритого. Для цинкового покриття, отриманого з цинкатного електроліту з добавкою ЛВ 4584 (Рис.4., крива 4), спостерігаються найнижчі значення R_p , навіть менші, ніж для непокритого зразка. Ці значення спадають, що свідчить про перебіг корозійного руйнування поверхні цинку в 5% розчині хлориду натрію. Прискорення корозійного процесу на цій поверхні можна пояснити високою поруватістю



покриття, що підтверджено оглядом зовнішнього вигляду зразків після вимірювання поляризаційного опору в металографічний мікроскоп.

З електроліту з добавками нафталіну та динатрієвої солі формуються щільні покриття при густині струму $i = 4 \text{ A/дм}^2$, які є менш пористими, внаслідок підвищення поляризації та збільшення розсіювальної здатності електроліту. При цьому, цинкове покриття набувало світло-сірого кольору з ледь помітним світло-блакитним відтінком.

Результати вимірювання R_p добре узгоджуються зі знімками, отриманими за допомогою металографічного мікроскопа, де чітко візуалізується менша поруватість і більша рівномірність покриття саме з електроліту з добавкою лимонної кислоти. (Рис.5).



а



б



в

Густина струму нанесення покриття, А/дм²: а, б – 2; в - 4.

Рисунок 5 – Знімки поверхні зразків з осадженим цинковим покриттям із сульфатного електроліту без (а) та з добавкою (б, в) лимонної кислоти 2 г/л.



Таким чином, шляхом вимірювання поляризаційного опору встановлено, що для отримання покриттів задовільної якості оптимальним є застосування сульфатного електроліту цинкування з додаванням лимонної кислоти в діапазоні концентрацій 5 – 20 г/л. Електроліт є достатньо швидкісним при густині струму $i = 4 \text{ А/дм}^2$ з високим виходом металу за струмом. Отримані покриття мають високу корозійну стійкість.

7.3. Дослідження якісних і неякісних покриттів у середовищах різної агресивності

Результати порівняння корозійної стійкості покриттів однакової товщини з цинкатного електроліту 1 і амонійно-хлоридного 5 (таблиця 1) за зміною питомого R_p наведені на рис. 6. Випробування у водопровідній воді $\text{pH} = 5,53$ (кр.1) та в 3%-му розчині морської солі $\text{pH} = 5,97$ (кр 2) та 3% NaCl $\text{pH} 6,5 - 6,8$ проводили за температури навколишнього середовища $t = 14^\circ\text{C}$. Як видно з графічних залежностей, за час випробувань показники мають певну стабільність, однак, покриття з амонійно-хлоридного електроліту (кр. 3) товщиною 6 мкм мають вдвічі нижчу стійкість, порівняно з покриттям товщиною 9 мкм з цинкатного електроліту.

Якщо порівняти отримані результати показників $R_p^{\text{пит}}$ на покриттях з товщиною ~ 9 мкм з даними роботи [11] для Zn покриттів з товщиною 6 мкм, отриманих з електролітів різного складу, то, відповідно для покриттів з більшою товщиною вони є вищими. Так, отримані в даній роботі значення $R_p^{\text{пит}}$ узгоджуються з даними [11], які були отримані в слабкокислому розчині ((г/л): $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 30$; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - 0.1$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} - 1,0$; $\text{pH} 4.47$) і знаходяться в межах від 0,4 кОм до 1,5 кОм за такий же проміжок вимірювань, тобто мають той же порядок.

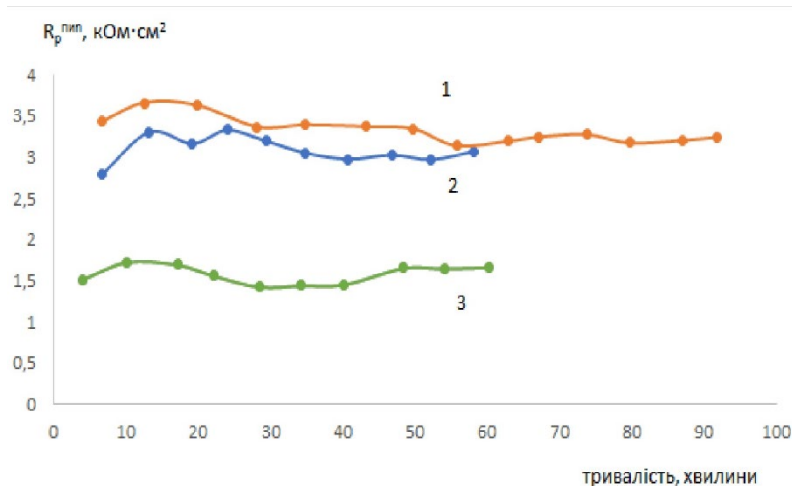


Рисунок 6 - Зміна питомого поляризаційного опору цинкового покриття товщиною 9 мкм з цинкатного електроліту 1* (табл.1) у водопровідній воді (1); 3% розчині морської солі (2); та товщиною 6 мкм з амонійно-хлоридного електроліту з Лікондою (табл.1, №5) в 3% хлориді натрію (3).

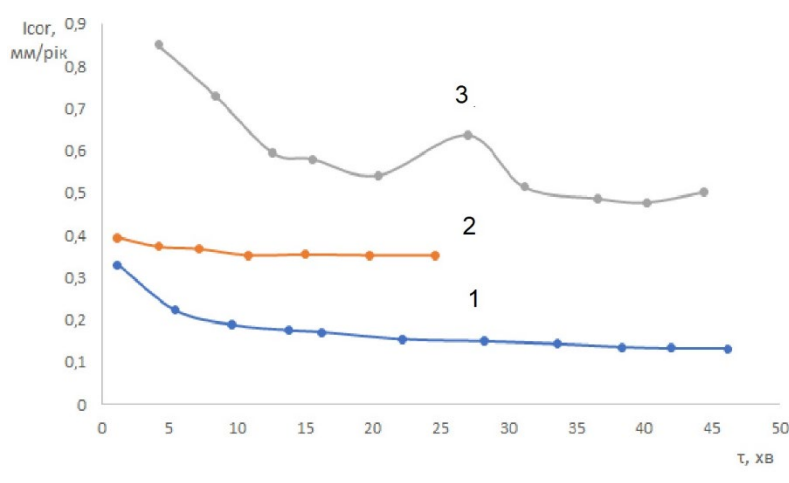


Рисунок 7 – Залежності зміни швидкості корозії в розчині 3% NaCl для зразків цинку (1) та цинкового покриття товщиною 6 мкм (якісного (2) та неякісного (3)) з амонійно-хлоридного електроліту з добавкою Ліконди. Температура кімнатна 14 °С.

Для аналізу та порівняння експериментальних даних на електродах з металевому цинку та гальванічного цинкового покриття різної якості, отриманого з амонійно-хлоридного електроліту з добавкою Ліконди у 3% NaCl, були визначені швидкості корозії з урахуванням коефіцієнту **B**, розраховані для



цинку за формулою (2). Поверхня електродів перед випробовуванням була підготовлена однаково для кожного зразка. На графіках рис. 7 чітко видно, що швидкість корозії цинку є найнижчою, а неякісного покриття (рис. 7, кр 3) – найвищою, проте, з часом вона спадає, оскільки утворення продуктів корозії внаслідок місцевого підлучення поверхні при відновленні розчиненого кисню у пошкодженнях покриття частково блокує дефекти покриття.

7.4. Дослідження R_p покриттів з фінішною обробкою

Фінішну обробку електродів з цинковим покриттям з цинкатного електроліту з добавкою Екол – цинк-БлЩ проводили в виробничих умовах у розчинах наступного складу:

1) Блакитна пасивація: Unichrom CRIII (Cr_2O_3) 23 – 35 мл/л; рН = 1,6 – 1,8; $t = 18-25^\circ C$;

2) Жовта (хроматна) пасивація: хромовий ангідрид 4-5 г/л; сульфат натрію 5 – 10 г/л; нітратна кислота - 2,5 – 3 г/л; $t = 15 – 30^\circ C$;

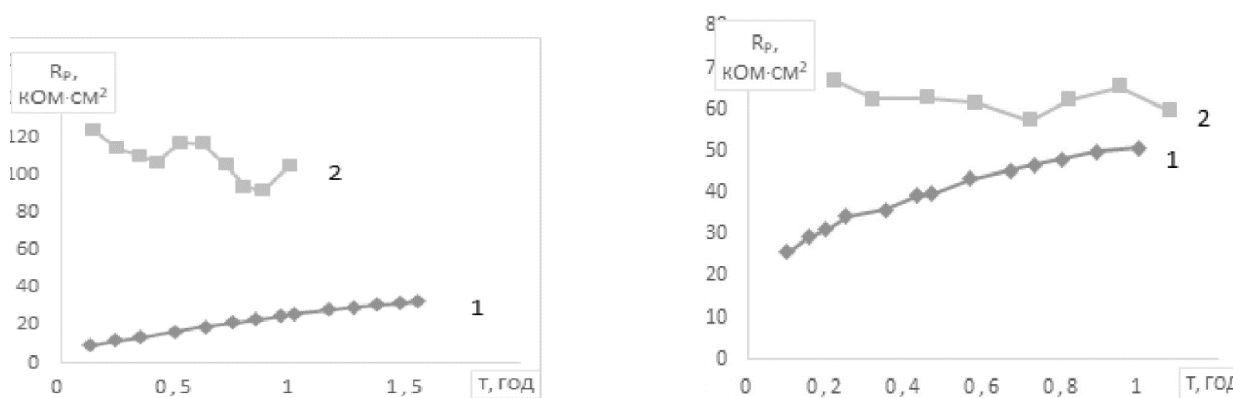
3) Сіра (фосфатна) пасивація: нітрат барію 30-40 г/л; нітрат цинку 10-20 г/л; цинку монофосфат - 8 – 10 г/л; $t = 80-85^\circ C$.

Блакитну пасивацію проводили в розчині протягом 10 - 20 с. Жовта пасивна плівка утворювалась протягом 40 с, а сіра плівка - протягом трьох хвилин. Після обробки зразки з пасивними плівками зберігали в ексикаторі і перед випробуванням злегка протирали фільтрувальним папером.

Як видно з результатів випробувань стійкості Zn покриттів товщиною 9 мкм з різними видами пасивації (рис.8,9), показники $R_p^{пит}$ пасивних плівок монотонно зростають з часом у водопровідній воді, а в розчині морської солі – навпаки спадають. Найвищі показники $R_p^{пит}$ у водопровідній воді мають хроматні плівки жовтої пасивації – значення $R_p^{пит}$ постійно зростають і досягають 300 – 400 $кОм \cdot см^2$ (рис. 9, кр.1). Середню стійкість мають плівки сірої пасивації ~ 50 $кОм \cdot см^2$ (рис. 8б, кр.1) і плівки блакитної пасивації - $R_p^{пит}$ близько



30 $\text{КОМ}\cdot\text{СМ}^2$ (рис. 7а, кр 1).



а

б

Рисунок 8 – Залежність $R_p^{\text{пит}} = f(\tau)$ для сталевих зразків з гальванічним цинковим покриттям та блакитною пасивацією (а) та сірою пасивацією (б) у двох різних корозійних середовищах: 1 – водопровідна вода: 2 – 3% розчин морської солі (16 °С).

Оскільки водопровідна вода має невисоку концентрацію активуючих корозію сульфат і хлорид-аніонів (загалом менше 50 мг/л), то їх активуюча дія проявляється меншою мірою, ніж при корозії 5% розчині морської солі.

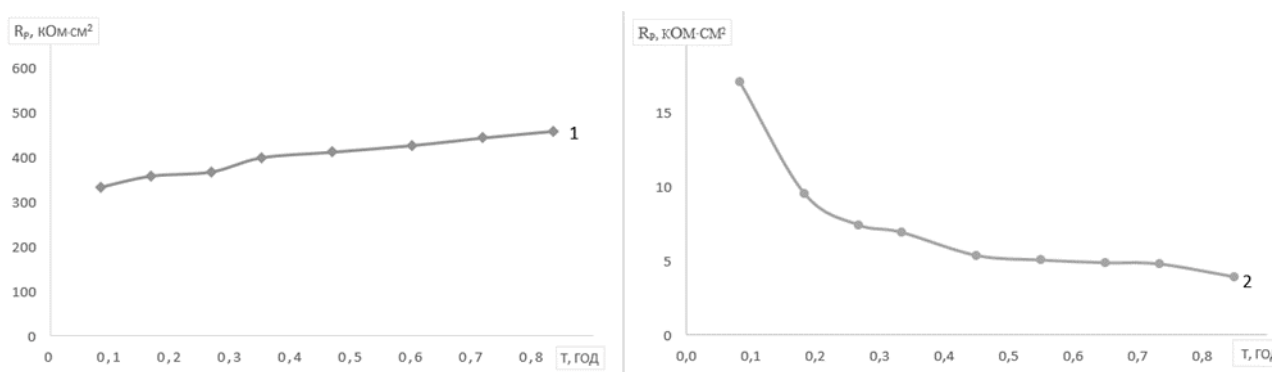


Рисунок 9 - Графіки залежності $R_p^{\text{пит}}$ від часу Zn покриття з жовтою пасивацією в різних корозійних середовищах: 1 - водопровідна вода: 2 – 3% розчин морської солі (16 °С)

Слід зазначити, що на конверсійних плівках показники $R_p^{\text{пит}}$ досягають певної сталості за 60 хвилин випробувань. У 3% розчині морської солі найбільш



стійкими виявились плівки блакитної пасивації (рис. 8а, кр. 2) – значення $R_p^{пнт}$ 80-100 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$. Такі конверсійні плівки очевидно містять сполуки оксиду хрому (III) (Cr_2O_3). Цей оксид має широку рН-стабільність в діапазоні рН 4-14 [22] і, таким чином, може слугувати стабільним поверхневим бар'єром на цинку. Однак, залежність $R_p^{пнт} = f(\tau)$ має хвилеподібний характер (рис. 8а, кр.2), що може свідчити про нерівномірність пасивної плівки, утвореної у розчині блакитної пасивації з добавкою Unichrom CR III. Майже у 2 рази нижчі значення $R_p^{пнт}$ 60 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$ для плівок з сірою пасивацією.

Очевидно, різна стійкість покриттів і відмінності у показниках R_p пов'язані зі складом і будовою пасивних плівок, які були утворені при обробці цинкового покриття у розчинах різного складу зі сполуками хрому і цинку. До складу плівок входять нерозчинні та слабозрозчинні сполуки. Зокрема, в конверсійній хроматній плівці основними складовими якої можуть бути оксид Cr_2O_3 , хромат хрому $\text{Cr}(\text{OH})_3\cdot\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$, а також сполуки $\text{Cr}(\text{VI})$, які існують у вигляді розчинного CrO_4^{2-} і можуть самостійно відновлювати дефекти поверхневого шару [2,20-22]. Однак, їх розчинність та стійкість буде залежати від локальних поверхневих показників рН при кородуванні покриттів у певному середовищі. Відомо, що при обробці у фосфатному пасивуючому розчині (сіра пасивація) утворюються найбільш поруваті плівки. Крім того, розчинність фосфатів цинку на три порядки вища, ніж у оксиду $\text{Cr}(\text{III})$, тому фосфатні шари мають тенденцію до розчинення і є менш стабільними порівняно з оксидами хрому. Цим можна пояснити такий хід залежності $R_p^{пнт} - f(\tau)$ (рис. 8б). Виключно катіонно-аніонний склад розчину, в якому кородує покриття, що проявляється у виникненні локальних корозійних гальванопар, і зміна рН на цих ділянках буде впливати на стійкість поверхневого бар'єру на цинку.

Суттєву відмінність у корозійній стійкості пасивних плівок у розчині морської солі виявлено для хроматних плівок з жовтою пасивацією. Додаткові дослідження структури і складу утворених плівок, залежність стійкості поверхневих сполук від локальної зміни рН, вибіркова конкурентна адсорбція або вилуговуваність при взаємодії катіонів та аніонів, зокрема Zn^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ,



CO_3^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} та іонів OH^- , які є складовими морської води, можуть дати пояснення стосовно механізму росту або розчинення таких плівок [21].

Проте, експресним методом ми отримали певні залежності та кількісні характеристики, що можуть визначати корозійну стійкість покриттів. За даними вимірювань поляризаційного опору (середніми, усталеними показниками R_p з урахуванням коефіцієнту перерахунку $V_{Zn} = 130 \text{ Ом} \cdot \text{мм/рік}$ за формулами (1), (2) була розрахована швидкість корозії гальванічних покриттів I_{cor} у середовищах близької агресивності (3-5% хлорид натрію), яка наведена в таблиці 2.

Таблиця 2 - Результати визначення швидкості корозії за усталеними показниками R_p за 60 хвилин випробувань в розчині хлориду натрію.

№ п/п	Метал/електроліт	Товщина покриття, мкм	R_p усталене, Ом	I_{cor} , мм/рік
	Zn метал, 25 °C	-	535	0,243
	Zn метал, 14 °C	-	978	0,133
1	Цинкатний *	9	490	0,265
2	Цинкатний з ЛВ 4584	20	460	0,283
3	Сульфатний	20	630	0,206
4	Сульфатний з лимонною кислотою	20	750	0,173
5	Амонійно-хлоридний з Лікондою	6	278	0,468

Висновки

Отримані кількісні корозійні характеристики цинкових покриттів, нанесених з різних електролітів в середовищах 3-5% хлориду натрію та 5% розчині морської солі і проведено їх порівняльний аналіз на основі вимірів поляризаційного опору.

Встановлено, що кількісне визначення корозійної стійкості гальванічних покриттів різної структури та якості можна ефективно проводити експресними випробуваннями тривалістю від 60 до 90 хвилин, якщо за цей час показники



питомого поляризаційного опору (R_p) досягають стабільних значень за постійної температури.

Застосування електрохімічного методу R_p та приладів на його основі в якості експресного методу контролю корозійної стійкості покриттів для вивчення кореляції між стійкістю покриттів та параметрами технологічних процесів їх нанесення є перспективним напрямом досліджень для подальшого використання результатів при розробленні нормативної документації.

Робота виконувалась в КПІ ім. Сікорського в рамках ініціативної тематики «Електрохімічна обробка матеріалів та середовищ для підвищення їх функціональних властивостей - Electrochemical processing of materials and environments to improve their functional properties». Державний реєстраційний номер: 0124U001968. Дата реєстрації: 21-02-2024; Статус виконавця: 17 - головний виконавець.

До виконання досліджень були залучені студенти-магістри спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія - К. Голодна, Б. Галюк, Т. Фортунатов, О. Лісовська.