

**ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ  
И КОРОЗИОННО ПОВЕДЕНИЕ НА ТРОЙНИ СПЛАВИ**

**Zn-Fe-P И Zn-Ni-P**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

на

**ДИСЕРТАЦИЯ**

**за придобиване на образователната  
и научна степен “доктор”**

**НАПРАВЛЕНИЕ 4.2. ХИМИЧЕСКИ НАУКИ  
ЕЛЕКТРОХИМИЯ (ВКЛ. ХИМИЧНИ ИЗТОЧНИЦИ НА ТОК)**

**Научни консултанти:** доц. д-р Стефана Виткова  
проф. д-р Николай Божков - ИФХ, БАН

**Председател на НЖ:** доц. д-р Емилия Стоянова - ИФХ, БАН

**Рецензенти:** проф. дхн Райчо Райчев - ИЕЕС, БАН  
проф. д-р Антон Момчилов - ИЕЕС, БАН

**Членове на НЖ:** доц. д-р Рашко Рашков - ИФХ, БАН  
доц. д-р Емилия Стоянова - ИФХ, БАН  
доц. д-р Стефана Виткова

**Дисертационният труд е написан на 136 страници формат А4 и съдържа 52 фигури и илюстрации, 37 уравнения и 8 таблици. Цитирани са 153 литературни източника. Номерата на фигурите, уравненията, таблиците и литературните източници в автореферата съответстват с тези в дисертацията.**

**Защитата ще се проведе на ..... от ..... часа в Заседателната зала на Институт по физикохимия - БАН, ул. „Акад. Георги Бончев”, блок 11, етаж II на открито заседание на Научното жури.**

**Материалите по защитата са на разположение на заинтересованите лица в канцеларията на Институт по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев”, стая 402, както и на интернет - страницата на ИФХ-БАН: [www.ipc.bas.bg](http://www.ipc.bas.bg).**

## УВОД

Корозионното разрушаване на металите и сплавите е сред най-опасните и нежелани явления, засягащо редица икономики в световен мащаб. В резултат на този процес настъпват значителни щети в материален и екологичен аспект, както и по отношение на ефектите, свързани с безопасността на различни съоръжения и конструкции.

В съвременната практика едни от най-широко използваните конструкционни материали са нисковъглеродните и нисколегираните стомани, намерили редица приложения при инфраструктурни съоръжения, в строителството, в автомобилостроенето и т.н. Ето защо една от особено значимите задачи в наши дни е непрекъснатото търсене на нови начини и подходи за подобряване на корозионната защита на тези материали.

Една от най-разпространените технологии за защита от корозия на стоманените съоръжения и детайли е цинкуването. Силно отрицателният потенциал на Zn (-0,76 V) определя неговата роля на аноден ("жертвен") слой по-отношение на желязната подложка. Широкото приложение на цинковите слоеве се основава на добрата защита, която осигуряват на детайлите и съоръженията при атмосферни условия, но и на относително ниската им цена. Основен недостатък на цинковите покрития е недобрата им адхезия към последваща лаково-бояджийска обработка. Освен това, в агресивни корозиони среди цинковото покритие се изчерпва бързо от повърхността на стоманата и тя остава незащитена.

С цел елиминирането на тези недостатъци, както и за повишаване на корозионната устойчивост цинкът се съотлага с други метали като Ni, Fe, Co и др., което води до получаването на покрития с подобрени физико-механични свойства.

Според някои данни в литературата съотлагането на неметални елементи като фосфор в сплави Zn-Ni и Zn-Fe води до подобряване на тяхната корозионна устойчивост, до изменение на повърхностната морфология, до инхибиране процеса на наводородяване, както и подобрява нанасянето на последващи лаково-бояджийски слоеве.

Повишаването на защитните показатели на цинка и на цинковите сплави може да бъде постигнато и чрез повърхностната им обработка (химично пасивиране) в специални разтвори на различни съединения (хромати, фосфати, молибдати и др.).

Въз основа на направената литературна справка бе установено, че съществуват различни данни относно условията на получаване на тройни цинкови сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P.

В част от изследванията се използват клетки с въртящи се дискови или цилиндрични електроди, а в някои патенти се съобщава, че се прилага струйно отлагане при високи плътности на тока ( $100 \text{ A/dm}^2$ ). В други от случаите се работи при много ниски плътности на тока (в порядъка от  $0,25$  до  $0,8 \text{ A/dm}^2$ ), като работните интервали варират в тесни граници, или се отлага при една стойност на рН.

Не е напълно ясно дали е възможно този тип сплави да бъдат електрохимично получени в един по-широк диапазон от условия (рН и плътност на тока).

Литературните данни не дават достатъчна информация за това при какви условия е възможно да бъдат получени тройни фосфоросъдържащи сплави Zn-Ni-P и Zn-Fe-P, в които да преобладава съдържанието на цинк, т.е. да бъдат получени анодни покрития.

Освен това няма достатъчно изследвания върху охарактеризирането на такъв тип покрития, в които съдържанието на фосфор да се изменя в един по-широк интервал от концентрации, както и какви трябва да бъдат количествата включен фосфор в тях, за да притежават подобрена корозионна устойчивост и защитна способност.

В научната литература не беше открита и информация за приложението на Cr<sup>3+</sup>-съдържащи пасивиращи състави върху тройни цинкови сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P, както и данни за влиянието им върху корозионното поведение на тези покрития.

## II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Въз основа на проведеният литературен обзор беше формулирана целта на изследванията в настоящия дисертационен труд, а именно:

**Да бъдат електрохимично получени равномерни и с добра адхезия анодни тройни цинкови сплави - Zn-Fe-P и Zn-Ni-P, а също така да се охарактеризира тяхната корозионна устойчивост, включително и след обработка в пасивиращ състав.**

За постигането на тази цел бяха поставени за изпълнение следните задачи:

- Подбор на подходящи стабилни електролити за съотлагане на фосфор в сплави Zn-Fe и Zn-Ni;
- Изследване на електродните процеси на отлагане и разтваряне на сплавите в тези електролити;
- Определяне на химичния и фазов състав, както и повърхностната морфология на отложените слоеве;
- Разработване на екологосъобразен състав за химично пасивиране на базата на съединение на  $\text{Cr}^{3+}$  и получаване на конверсионни филми върху сплавните покрития;
- Изследване на корозионните и защитни свойства на получените сплавни покрития с и без конверсионен филм в моделна среда на 5% NaCl.

#### IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ТЕХНИКА И МЕТОДИКА

Влиянието на различните компоненти на електролитите върху катодния и анодния процес при сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P бе изследвано с помощта на метода **Циклична волтамперометрия (CVA)**. Цикличните волтамперометрични криви бяха снети с помощта на компютризирана апаратура Gamry Instruments и VersaStat 4 (PAR), снабдени със специализиран софтуер за електрохимични изследвания.

Сканирането на потенциала при двете сплавни системи бе извършено в широка област от потенциали: -1,38 V до +1,30 V, а в някои от случаите и в потенциалната област от -0,9 до 0,8 V. Изследваните електролити бяха с еднаква йонна сила като липсващият компонент ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и респективно  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{ZnCl}_2$ ) бе заменян със съответното количество магнезиев сулфат ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Електрохимичното получаване на сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P беше извършено галваностатично посредством източник на постоянен ток в термостатирана електролизна клетка с обем 400 ml, с циркуляционно разбъркване.

Сплавите **Zn-Fe-P** бяха отложени при следните условия: рН от 1,8 до 3;  $D_k$  - от 5 до 20  $\text{A}/\text{dm}^2$ ; температура на електролита 40  $^\circ\text{C}$ ; време на отлагане: от 3 до 15 мин.

При сплави **Zn-Ni-P** условията на отлагане бяха следните: рН от 2 до 4;  $D_k$  - 1, 2 и 5  $\text{A}/\text{dm}^2$ ; температура на електролита 40  $^\circ\text{C}$ ; време на отлагане: от 7 до 120 min.

Средната дебелина на отлаганите покрития варираше в интервала от 10 до 12  $\mu\text{m}$ .

Корозионните изпитания посредством метода на **Потенциодинамичните поляризационни криви** бяха проведени върху определени състави на сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P. Изследванията бяха извършени с помощта на апаратура VersaStat 4 (PAR) при скорост на сканиране на потенциала от 1 mV/s.

Изследванията посредством метода на **Поляризационното съпротивление ( $R_p$ )** бяха извършени чрез апаратура „Corrovit” с поляризационни стъпки в интервала от  $\pm 25$  mV спрямо корозионния потенциал. Измерванията върху образците се провеждаха до момента на появата на т.н. „червена ръжда” по покритията или за определен период от време.

Изпитанията посредством **Електрохимична импедансна спектроскопия (EIS)** бяха реализирани с помощта на компютризирана апаратура VersaStat 4 (PAR), в потенциостатичен режим в обхвата от 100 kHz до 10 mHz.

Електрохимичните корозионни изследвания бяха проведени в моделна среда на 5% **NaCl** с рН  $\sim 6,3$  при стайна температура. Всички корозионни изпитания бяха извършени в триелектродна електрохимична клетка с обем 250 ml, снабдена с Лугинова капиляра за минимизиране на омичното съпротивление на средата. Като противоелектрод беше използвана платина и наситен каломелов електрод (SCE) за сравнителен електрод. С цел

сравнение при корозионното охарактеризиране на получените тройни сплави бе използвано блестящо цинково покритие и образец от нисковъглеродна стомана (Fe).

Повърхностната морфология на отложените покрития се определяше посредством **Сканираща електронна микроскопия (SEM)**, а химичният състав на изследваните образци бе определен посредством **EDS микросондов анализ**.

Фазовият състав на сплавните покрития се изследваше посредством **Рентгеноструктурен анализ (XRD)**.

Елементният състав на повърхността на изследваните покрития бе извършен с помощта на **Фотоелектронна спектроскопия (XPS)**.

Получаването на **конверсионни филми** от новоразработения състав за пасивиране на база тривалентен хром (виж т. 4. от дисертацията) първоначално беше осъществено върху покритие от блестящ цинк, а след това и върху подбрани състави на сплавните покрития. Обработката на образците в пасивирация състав бе извършвана при рН в интервала от 1 - 2, а времето на третиране бе 40 sec, като рН на състава се коригираше посредством HNO<sub>3</sub> (50%). Процесът беше извършван при стайна температура с активно разклащане на образците.

## V. ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА СПЛАВИ Zn-Fe-P

### 1. Резултати и обсъждане

#### 1.1. Състав на електролити за получаване на сплавни покрития Zn-Fe и Zn-Fe-P

Таблица 1

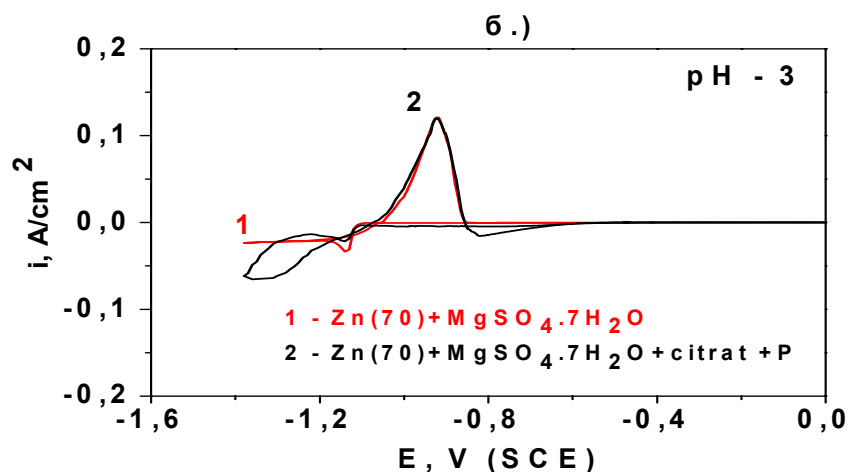
Състав на електролити	I Zn(70)Fe	II Zn(70)FeP	III Zn(22)FeP	IV Zn(22)Fe
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O g/l	200	200	200	200
ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O g/l	70	70	22	22
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> .5,5H <sub>2</sub> O g/l	50	50	50	50
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O g/l	-	13	13	-
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (50 %) ml/l		26	26	

В **Таблица 1** са дадени съставите на работните електролити за получаване на сплавите Zn-Fe и Zn-Fe-P, които бяха разработени на база литературна справка [1,38,55] и допълнително оптимизирани.

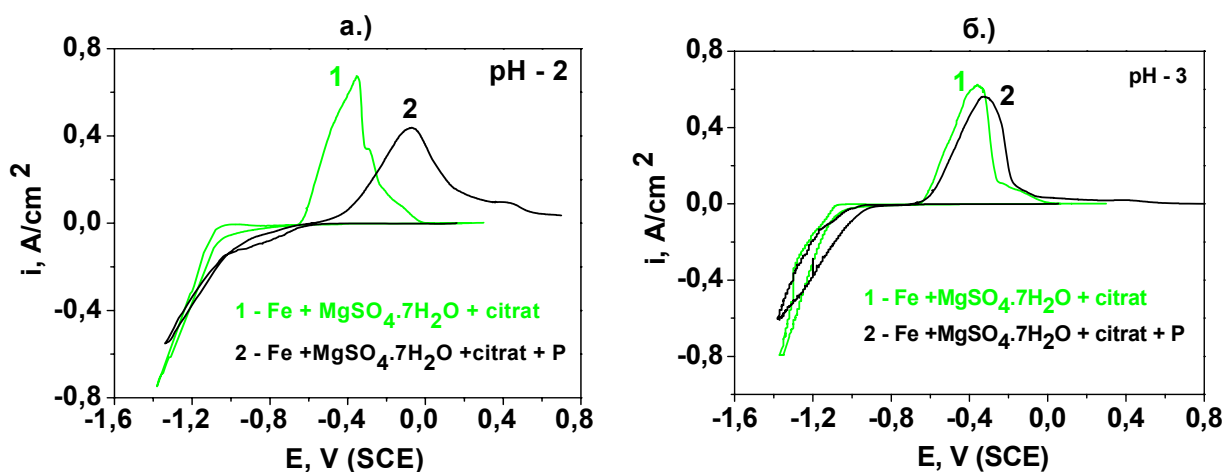
#### 1.2. Циклична волтаперометрия (CVA)

CVA кривите, получени при **рН 3** от фонови електролити съдържащи цинкови йони с и без фосфорносеци съединения показват, че в катодната област в отсъствие на фосфор (**кр. 1, Фиг. 4**) се наблюдава граничен ток от в областта ~ -1,2 до -1,38 V след пика на отлагане

на Zn (-1,14 V). При добавяне на натриев цитрат и фосфоросъдържащите съединения не се наблюдава област на граничен ток (кр. 2). Това най-вероятно се дължи на влиянието на фосфора върху водородната реакция, т.е облекчава се водородната редукция, без да се влияе на реакцията:  $Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$ . Това е така, тъй като анодните клонове на CVA кривите 1 и 2 се припокриват. В анодната област не се наблюдава изместване на потенциалите на анодните пикове, което означава, че при тези условия съотлагане между цинк и фосфор е малко вероятно.



**Фиг. 4. CVA криви получени при: б.) pH 3;**  
**крива 1** - електролит, съдържащ  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  и  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  
**крива 2** - електролит II, съдържащ  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$ ;  
 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  и  $H_3PO_2$ ;



**Фиг. 5. CVA криви получени при: а.) pH 2; б.) pH 3;**  
**крива 1** – електролит, съдържащ  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$ ;  
**крива 2** – електролит II, съдържащ  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$ ;  
 $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  и  $H_3PO_2$ ;

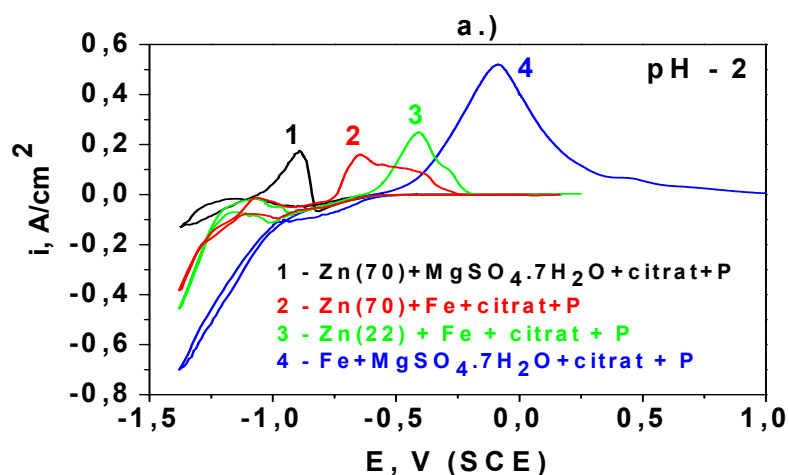
CVA кривите на самостоятелно отлагане на желязо от електролити, съдържащи натриев цитрат в отсъствие и присъствие на фосфорносеещи съединения при pH 2 (Фиг. 5 а,



**кр.1 и кр.2)** показват, че последните деполяризират началото на катодната реакция с около 0,4 V. В анодната област се наблюдава изместване на максимума при крива 2 с 0,28 V в положителна посока, което може да се дължи само на влючения в покритието фосфор.

При **pH 3 (Фиг. 5 б)** също се наблюдава подобно изместване на анодните максимуми, но то е в по-малка степен. От тези факти може да се направи извода, че съотлагането на желязо и фосфор при по-ниската стойност на pH е по-облекчено, т.е. с намаляване на този параметър процентното съдържание на фосфор в железните покрития ще нараства.

Цикличните волтамперометрични изследвания проведени при **pH 2** от електролити II и III с различна концентрация на цинков сулфат (**кр. 2 и кр. 3, Фиг 6**) показват, че катодните им части се намират между тези на CVA кривите, получени от електролитите, съдържащи само цинк в присъствие на фосфор и само желязо в присъствие на фосфор (кр.1 и кр.4), т.е. налице е процес на аномално отлагане на сплавта. Анодният участък на крива 2, (електролит II) се състои от два различни припокриващи се пика при потенциали - 0,64 V и около - 0,45 V. Те са изместени в по-отрицателна посока в сравнение с пиковете на CVA кривата (кр. 3), получена от електролит III (- 0,41 V и - 0,3 V). Това показва, че по хода на кривите се получават покрития с различен химичен състав.



**Фиг. 6. CVA криви получени при: а.) pH 2:**

**крива 1** – електролит II, съдържащ  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$ ;  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  и  $H_3PO_2$ ; **крива 2** – електролит II; **крива 3** - електролит III; **крива 4** – електролит II, съдържащ  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5,5H_2O$ ;  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  и  $H_3PO_2$ ;

Пиковете на крива 3 са изместени към CVA кривата от електролита, съдържащ само железни йони и фосфор (кр.4). Следователно може да се предполага, че по хода на катодната част на крива 3 се получава покритие по-богато на желязо и фосфор в сравнение с крива 2 получена от електролита с по-високата концентрация на цинков сулфат.

**От проведените CVA изследвания най-общо могат да бъдат направени следните предположения относно състава на галваностатично отложените сплавни покрития:**

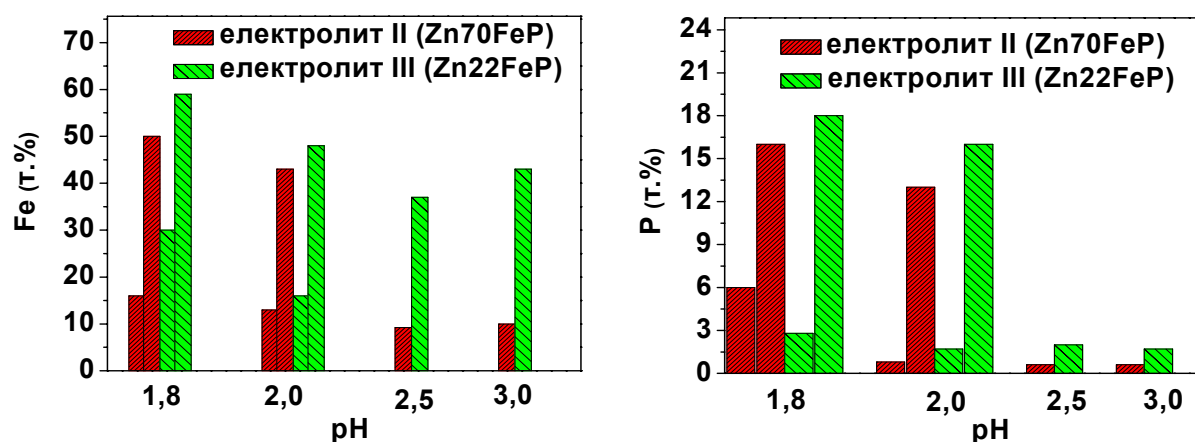
- би могло да се очаква, че между съдържанието на фосфор в сплавта и това на желязото ще има определена взимовръзка (поради факта, че цинкът не се съотлага с фосфора);
- в сплавите, отложени при по-ниски стойности на рН, ще се включва по-висок процент желязо, а оттам и съответно количеството на фосфора ще бъде по-високо;
- покритията, отложени от електролита с по-ниското съдържание на цинков сулфат (22 g/l), ще съдържат по-високо съдържание на желязо;
- в слоевете, отложени при по-високи плътности на тока, ще се съотлага по-висок процент желязо (вероятно и по-висок процент фосфор);
- при галваностатичното отлагане на тези покрития ще се получават слоеве с различен химичен и фазов състав.

### 1.3. Химичен състав на галваностатично отложени сплави Zn-Fe-P

#### 1.3.1. Влияние на рН на електролитите върху съдържанието на желязо и фосфор в покритията

На **Фиг. 9** е представено влиянието на рН на електролитите върху съдържанието на желязо и фосфор (в тегловни проценти) в сплави Zn-Fe-P, получени от електролити **II** и **III**, при плътност на тока **10 A/dm<sup>2</sup>**.

От данните на фигурата се вижда, че при ниските стойности на рН 1,8 и 2 на едни и същи образци се наблюдават зони с различно съдържание на желязо и фосфор, (наличие на две колони във фигурата). EDS анализът показва, че в по-тъмната част на тези покрития съдържанието на цинка е много ниско, а на това на желязото и фосфора е относително високо. Вероятно при тези ниски рН едновременно с отлагането протича и процес на саморазтваряне на цинка.



**Фиг. 9.** Съдържание на Fe и P в сплави Zn-Fe-P получени от електролити II и III при рН от 1,8 до 3 и  $D_k=10A/dm^2$ ;

Сравнявайки получените данни за състава на покритията, отложени от електролити II и III, най-общо може да се каже, че при електроотлагането от електролит III, където количеството на цинковия сулфат е по-ниско, се наблюдава увеличаване на съдържанието на желязо в слоевете.

От получените резултати на фигурата може да се отбележи, че съществува определена взаимовръзка между съдържанието на желязо и фосфор в сплавта - при по-ниско рН в покритието се включва повече фосфор, което обуславя и по-висок процент желязо. От друга страна обаче, когато електроотлагането на сплавите се извършва от електролит III, където количеството на цинковия сулфат е по-ниско (22 g/l) при рН 3 съдържанието на желязо е около 40 wt.%, но това на фосфора не надвишава 2 wt.%.

Следователно по отношение на процента включен фосфор в сплавта би могло да се каже, че по-важно е рН на електролита, а не неговият състав.

### **1.3.2. Влияние на плътността на тока върху съдържанието на желязо и фосфор в покритията**

От проведените галваностатични отлагания бе установено, че при рН 3 се получават сравнително равномерни и с добро сцепление метални покрития в широк диапазон от плътности на тока, но с “прегорели” участъци по ръбовете.

С цел получаване на покрития без прегари и с по-добър декоративен вид към електролит II (с по-високата концентрация на цинков сулфат) бяха добавени следните компоненти –  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (15 g/l) и ЦК1 (20 ml/l) – омокряща добавка (лабораторна).

Покритията, отложени от този електролит, бяха получени при рН 2,5 и плътности на тока съответно 5, 10, 15 и 20  $\text{A/dm}^2$  върху подложки от нисковъглеродна стомана в термостатирана електролизна клетка при работна температура 40 °C, без циркулация на електролита. Всички образци, получени от този електролит, се характеризираха с гладка и равномерна повърхност по цялата площ на подложката и с метален блясък още при рН 2,5.

С помощта на EDS анализ бе определен химичния състав на отложените от този електролит сплавни покрития (Табл. 2).

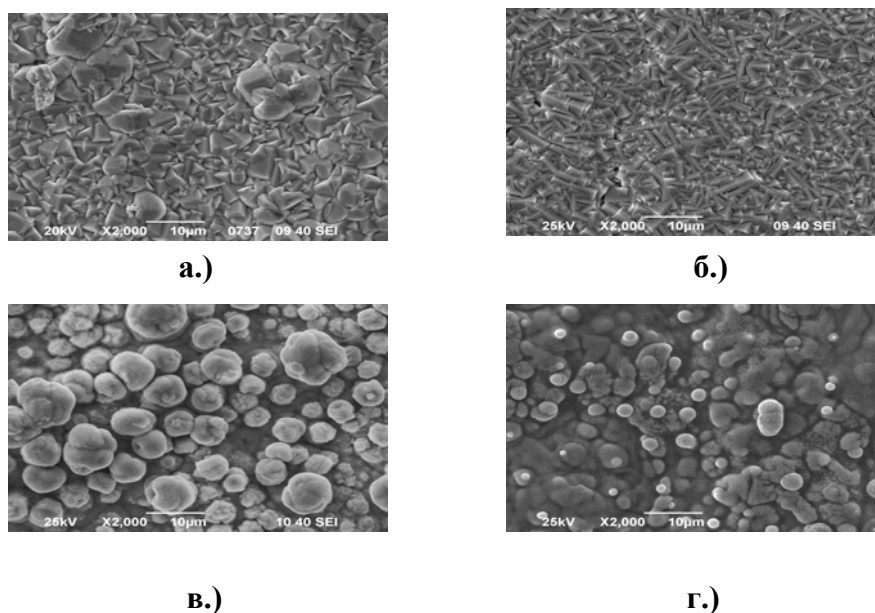
**Таблица 2. Химичен състав на сплави Zn-Fe-P**

Сплавно покритие	$D_k$ ( $\text{A/dm}^2$ )	Zn (wt.%)	Fe (wt.%)	P (wt.%)
$\text{Zn}_{96}\text{Fe}_4\text{P}_0$	5	96	4	0
$\text{Zn}_{91,2}\text{Fe}_{8,5}\text{P}_{0,3}$	10	91,2	8,5	0,3
$\text{Zn}_{85,4}\text{Fe}_{14}\text{P}_{0,6}$	15	85,4	14	0,6
$\text{Zn}_{70,3}\text{Fe}_{28,5}\text{P}_{1,2}$	20	70,3	28,5	1,2

От данните за изменението на съдържанието на желязо и фосфор в отложените от този електролит покрития в зависимост от плътността на тока (виж Фиг. 11 от дисертацията) бе установено, че с увеличаване плътността на тока количеството на желязото нараства и при  $20 \text{ A/dm}^2$  достига до 28 wt.%. Процентът на съотложения фосфор също нараства с увеличаване плътността на тока и достига до 1,2 wt.%.

Сплавните покрития, отложени от този електролит, бяха обект на всички проведени по-нататъшни корозионни изследвания.

#### 1.4. Повърхностна морфология на сплавни покрития Zn-Fe и Zn-Fe-P



**Фиг. 12. Повърхностна морфология на сплави Zn-Fe и Zn-Fe-P:**

- а.) Zn - 91 wt.%; Fe - 9 wt.%; pH-2; Dk-10 A/dm<sup>2</sup> (електролит I);
- б.) Zn - 91,6 wt.%; Fe - 8,4 wt.%; P - 0 wt.%; pH-2; Dk-10 A/dm<sup>2</sup> (електролит II);
- в.) Zn - 73 wt.%; Fe - 26,3 wt.%, P - 0,7 wt.%; pH-3; Dk-15 A/dm<sup>2</sup> (електролит II);
- г.) Fe - 52,7 wt.%, Zn - 45,6 wt.%, P - 1,7 wt.%; pH-3; Dk-10 A/dm<sup>2</sup> (електролит III);

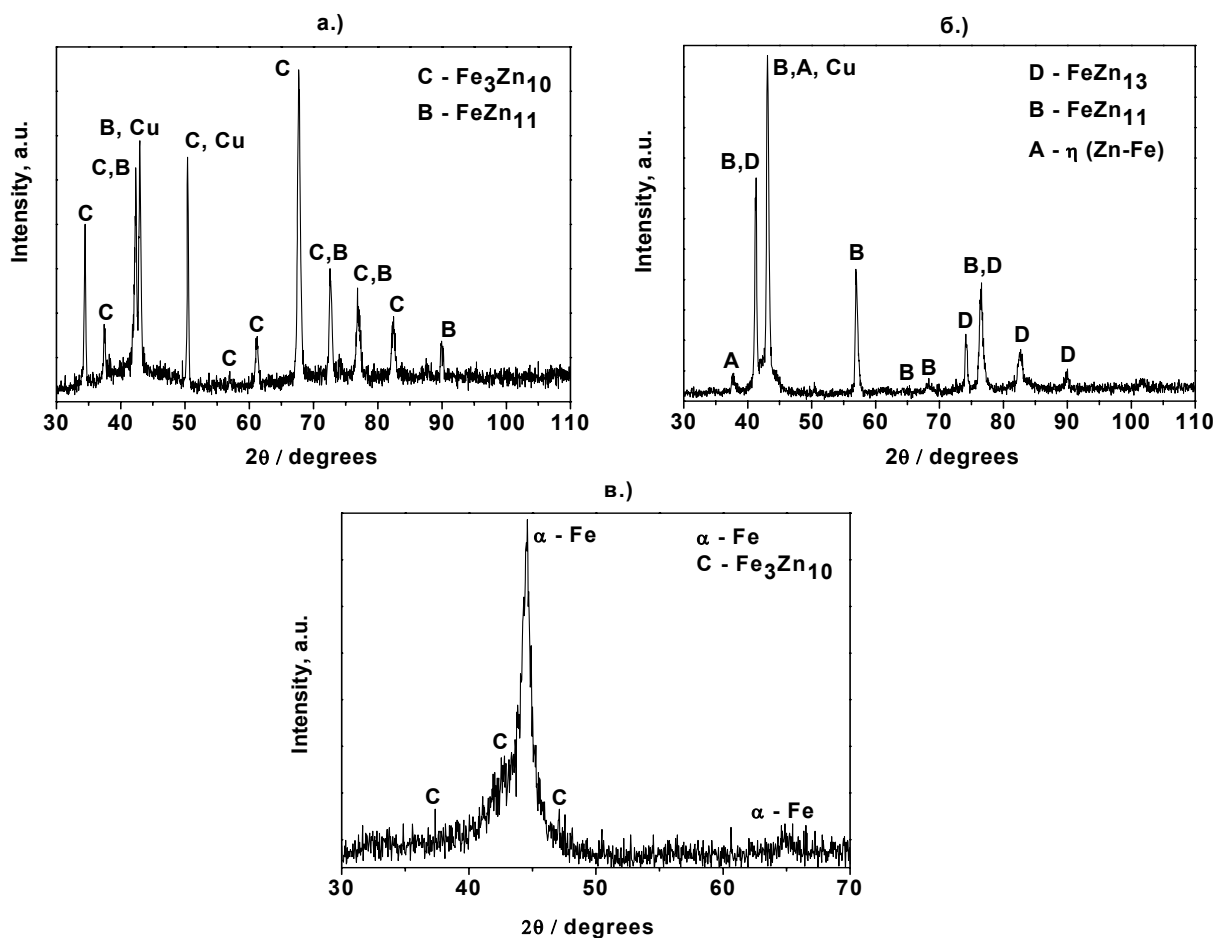
Проведеният SEM анализ на сплави Zn-Fe и Zn-Fe-P показва, че присъствието на фосфор в електролита дори когато не се регистрира включването му в сплавта (0 wt.%), води до намаляване на размера на зърната и уплътняване на повърхностната структура (**Фиг. 12 а и б**).

Нарастването на количествата на желязо и фосфор променя забележимо морфологията, като се появяват сфероидални образувания, които са характерни за сплавните покрития на металите от подгрупата на желязото с фосфор (**Фиг. 12 в и г**).

#### 1.5. Фазов състав на сплавни покрития Zn-Fe и Zn-Fe-P

Рентгеноструктурният анализ на сплавите Zn-Fe (**Фиг. 14 а**), получени от електролит, несъдържащ фосфор, показва наличието едновременно на две интерметални съединения -

FeZn<sub>11</sub> и Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>. При по-високи рН на отлагане може да се регистрира и η-фаза на цинка плюс желязо (твърд разтвор на желязото в хексагонална плътна опаковка на цинка). Освен тези фази на дифрактограмата се регистрират и линии на медта (Cu), идващи от подложката.



**Фиг. 14. XRD анализ на сплави Zn-Fe и Zn-Fe-P:**

а.) Zn-91 wt.%; Fe-9 wt.%; (pH 2; Dk-10 A/dm<sup>2</sup>, електролит I);

б.) Zn - 73 wt.%; Fe - 26,3wt.%, P - 0,7 wt.%; (pH 3; Dk-15 A/dm<sup>2</sup>, електролит II);

в.) Fe - 52,7 wt.%, Zn - 45,6 wt.%, P - 1,7 wt.%; (pH 3; Dk-10 A/dm<sup>2</sup> (електролит III);

Фазовият състав на сплавите Zn-Fe-P, съдържащи до 1 wt.% фосфор (**Фиг. 14 б**) се състои от интерметалните съединения FeZn<sub>13</sub> и FeZn<sub>11</sub>, както и η-фаза.

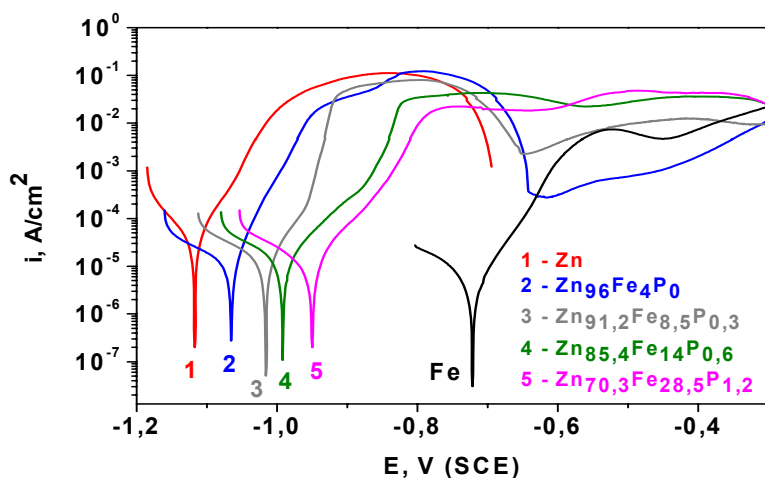
При съдържание на желязо около или повече от 50 wt.% (**Фиг. 14 в**) основната наблюдавана фаза е α - Fe (обемно центрирана кубична решетка - бсс) – твърд разтвор на цинка в желязото, както и малки количества от интерметалното съединение Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>.

## 1.6. Електрохимични корозионни изпитания

### 1.6.1. Потенциодинамични поляризационни криви

*Потенциодинамичните поляризационни криви* на сплави Zn-Fe-P (**Фиг.16**) в моделната среда демонстрираха, че изследваните покрития имат по-отрицателни корозионни потенциали в сравнение с образца от стомана (Fe). Това означава, че те ще изпълняват

ролята на жертвени покрития, т.е. ще се разтворят преимуществено в случай на корозионна атака, защитавайки по този начин подложката.



**Фиг. 16. Потенциодинамични поляризационни криви на покрития от Zn и сплави Zn-Fe-P в 5% NaCl;**

**1 – Zn; 2 - Zn<sub>96</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>0</sub>; 3 - Zn<sub>91,2</sub>Fe<sub>8,5</sub>P<sub>0,3</sub>; 4 - Zn<sub>85,4</sub>Fe<sub>14</sub>P<sub>0,6</sub>; 5 - Zn<sub>70,3</sub>Fe<sub>28,5</sub>P<sub>1,2</sub>;**

Криви 4 и 5, съответстващи на сплавите с по-високо съдържание на желязо и фосфор (Zn<sub>85,4</sub>Fe<sub>14</sub>P<sub>0,6</sub> и Zn<sub>70,3</sub>Fe<sub>28,5</sub>P<sub>1,2</sub>) имат близко анодно поведение и по-малък наклон на анодните части, кореспондиращ със забавяне на разтварянето при анодна поляризация. Освен това максималният аноден ток на тези сплави при по-положителни анодни поляризации е по-нисък в сравнение с този на чистия цинк (кр.1).

Потенциодинамичните криви на сплавите Zn<sub>96</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>0</sub> и Zn<sub>91,2</sub>Fe<sub>8,5</sub>P<sub>0,3</sub> (Фиг. 16, кр. 2 и кр. 3) показват по-стръмни анодни наклони и се характеризират с по-отрицателни стойности на корозионният потенциал.

**Таблица 3. Корозионни параметри на Zn и сплави Zn-Fe-P**

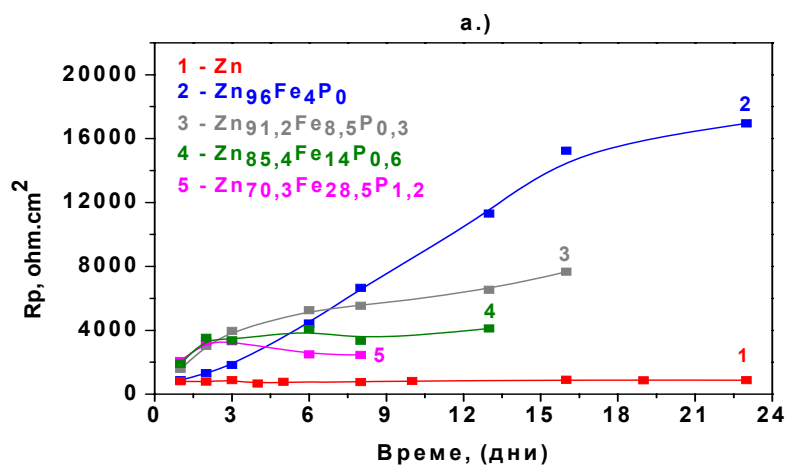
Покритие	E <sub>corr</sub> (V)	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )
Zn	-1,117	148,1
Zn <sub>96</sub> Fe <sub>4</sub> P <sub>0</sub>	-1,065	11,1
Zn <sub>91,2</sub> Fe <sub>8,5</sub> P <sub>0,3</sub>	-1,016	10,3
Zn <sub>85,4</sub> Fe <sub>14</sub> P <sub>0,6</sub>	- 0,992	20,6
Zn <sub>70,3</sub> Fe <sub>28,5</sub> P <sub>1,2</sub>	- 0,950	13,0

От данните в Таблица 3 се вижда, че корозионният ток (i<sub>corr</sub>) на цинковото покритие е най-висок в сравнение с този на тройните цинкови сплави, т.е. неговата скорост на корозия ще бъде най-висока при тези условия.

### 1.6.2. Поляризационно съпротивление ( $R_p$ )

Корозионните изследвания по метода на  $R_p$  за периода на измерванията показаха, че цинковото покритие (кр.1, Фиг. 17) демонстрира най-ниска стойност на поляризационно съпротивление (около  $1000 \text{ ohm.cm}^2$ ), респективно най-ниска защитна способност.

Сплавта със състав  $Zn_{96}Fe_4P_0$  (кр. 2) демонстрира през първите 5 дни най-ниски стойности на поляризационно съпротивление в сравнение с останалите сплавни покрития, т.е при нея протича процес на по-ускорено разтваряне. След това обаче се наблюдава възходяща тенденция и това покритие има най-висока стойност на  $R_p$  за целия период на измерване. Останалите три състава на сплавта показват по-ниски стойности на  $R_p$  (от 4000 до 8000  $\text{ohm.cm}^2$ ).



Фиг. 17. Поляризационно съпротивление ( $R_p$ ) на Zn и сплави Zn-Fe-P в 5 % NaCl:

а.) върху стоманена подложка;

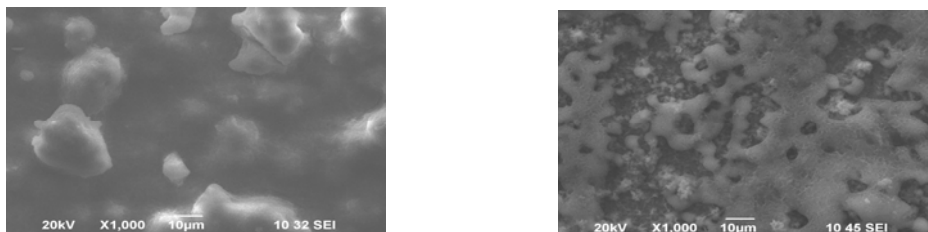
Поради появата на петна от ръжда по образците измерванията върху тях бяха прекратени. За да бъде изяснено дали тези петна от ръжда са в резултат на разтваряне на самото покритие или се дължат на подложката, бяха отложени същите състави на сплавта Zn-Fe-P, но върху медни подложки.

Получените резултати за поляризационното съпротивление на тези покрития (виж Фиг. 17 б от дисертацията) показаха, че се наблюдава зависимост, подобна на тази при сплавите, отложени върху нисковъглеродна стомана, като петната от ръжда се появиха за приблизително еднакъв времеви период. Това е индикация, че последните се дължат на окисляването на желязото в самите покрития, т.е. те изпълняват защитната си функция, но се влошава декоративният им вид.

Промените в повърхностната морфология и фазов състав на корозионно изследваните образци (по метода на  $R_p$ ) бяха определени посредством SEM и XRD анализ.

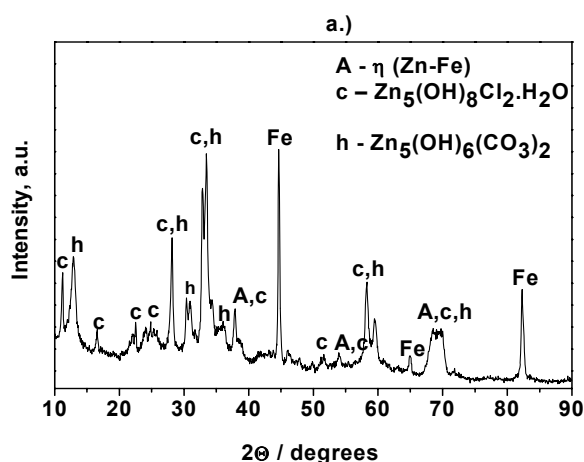
### 1.6.3. Повърхностна морфология и фазов състав на сплави Zn-Fe-P след корозионно третиране в моделната среда

На **Фиг. 18** е представена повърхностната морфология на две от корозионно изследваните покрития ( $Zn_{96}Fe_4P_0$  и  $Zn_{70,3}Fe_{28,5}P_{1,2}$ ) по метода на Rp. От SEM анализът на тези покрития се вижда, че на повърхността се наблюдава наличието на корозионни продукти с различни размери.



а.) г.)  
**Фиг. 18. Повърхностна морфология на сплави Zn-Fe-P:**  
а.)  $Zn_{96}Fe_4P_0$ ; г.)  $Zn_{70,3}Fe_{28,5}P_{1,2}$ ;

В получените дифрактограми и на четирите корозионно охарактеризирани покрития (виж Фиг. 19 от дисертацията) се регистрират дифракционни линии на следните съединения: цинков хидроксихлорид (ЦХХ) -  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  и цинков хидрокси карбонат (ЦХК) -  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ , а в някои от случаите вероятно и цинков оксид – ZnO. Наличието на повърхността на тези съединения води до образуване на бариерен слой, който запечатва в известна степен подложката и затруднява действието на хлорните йони от корозионната среда. При сравняването на получените дифрактограми бе установено, че при сплавта  $Zn_{96}Fe_4P_0$  (Фиг. 19 а), демонстрирала най-високи стойности на Rp, линиите на корозионните продукти ЦХХ и ЦХК са най-силно изразени: за ЦХХ при  $2\theta = 11,2^\circ$  и за ЦХК -  $2\theta = 13^\circ$ . Горепосочените пикове показват най-характерните линии за тези съединения.



**Фиг. 19. Рентгеноструктурен анализ на покритие Zn-Fe-P:**  
а.)  $Zn_{96}Fe_4P_0$ ;



Вероятно в този случай по-ускореното разтваряне на сплавта  $Zn_{96}Fe_4P_0$  през първите няколко дни от измерванията по метода на Rp (кр. 2, Фиг. 17 а) обуславя по-бързото образуване на неразтворими или малкоразтворими корозионни продукти и формиране на бариерен слой, който защитава подложката. Това води до по-високите стойности на Rp и съответно до по-добри защитни характеристики на това покритие.

При останалите три изследвани състава на сплавта (виж Фиг. 19 б - г от дисертацията) бе установено, че линните на корозионните продукти са по-слабо изразени, като вероятно това се дължи на различния им химичен състав.

## 1.7. Получаване на конверсионен филм върху Zn и сплави Zn-Fe-P

Таблица 4. Химичен състав на пасивирани покрития от Zn и Zn-Fe-P

Покритие	Zn (wt.%)	Fe (wt.%)	P (wt.%)	Cr (wt.%)	O <sub>2</sub> (wt.%)
Zn	78,6	-	1,2	1,8	18,4
$Zn_{96}Fe_4P_0$	77,4	3,3	0,4	1,4	17,5
$Zn_{91,2}Fe_{8,5}P_{0,3}$	72,8	7,7	0,6	1,3	17,6
$Zn_{85,4}Fe_{14}P_{0,6}$	61,2	19,1	1,3	1,3	17,1
$Zn_{70,3}Fe_{28,5}P_{1,2}$	36,2	42,3	2,4	1,3	17,8

С новоразработеният състав за химично пасивиране на база *съединение на Cr<sup>3+</sup>* бяха обработени първоначално покритие от блестящ цинк, а след това и сплавните покрития Zn-Fe-P (отложени от електролит II с добавени NH<sub>4</sub>Cl и ЦК1) и подбрани състави на сплави Zn-Ni-P. В Таблица 4 са представени данните от EDS анализа на покритията от цинк и сплави Zn-Fe-P след процеса на химично пасивиране.

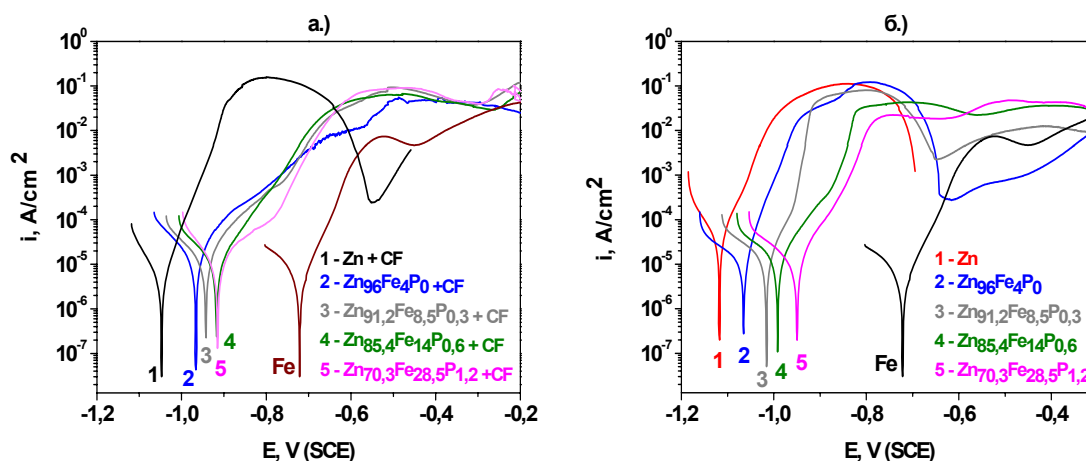
От Таблица 4 се вижда, че съдържанието на хром в цинковото покритие е 1,8 wt.%, а при тройните сплави Zn-Fe-P неговото съдържание е по-ниско (1,3 - 1,4 wt.%). При образците, имащи най-високо съдържание на желязо и фосфор в състава си ( $Zn_{85,4}Fe_{14}P_{0,6}$  и  $Zn_{70,3}Fe_{28,5}P_{1,2}$ ), след обработката в разтвора за пасивиране се регистрира допълнително обогатяване на съдържанието на желязо и фосфор в покритията. Това обогатяване би могло да се обясни с разликите във фазовия им състав в сравнение с останалите две покрития.

## 1.8. Електрохимични корозионни изпитания на сплави Zn-Fe-P с конверсионен филм в моделна среда на 5 % NaCl

### 1.8.1. Потенциодинамични поляризационни криви

Получените резултати по този метод (Фиг. 22 а) демонстрират, че обработката на покритието от цинк (кр.1) и на тройните цинкови сплави (кр.2, 3, 4, 5) в пасивираният

разтвор води до изместване на корозионния им потенциал в положителна посока в сравнение с образците без конверсионен филм (Фиг. 22 б).



**Фиг. 22. Потенциодинамични поляризационни криви на покрития от Zn и сплави Zn-Fe-P в 5% NaCl:**

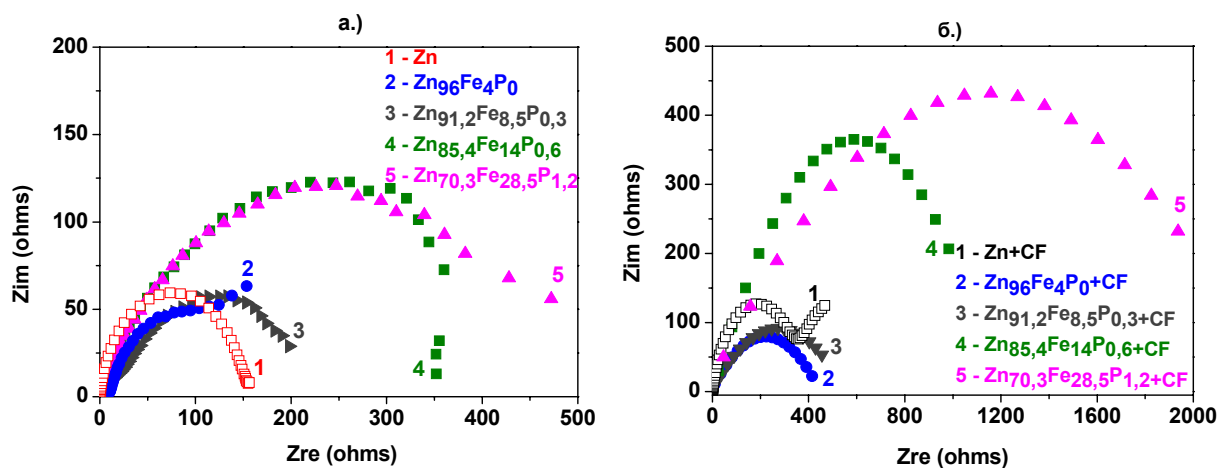
а.) с конверсионен филм (CF); б.) без конверсионен филм;  
 1 – Zn; 2 - Zn<sub>96</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>0</sub>; 3 - Zn<sub>91,2</sub>Fe<sub>8,5</sub>P<sub>0,3</sub>; 4 - Zn<sub>85,4</sub>Fe<sub>14</sub>P<sub>0,6</sub>; 5 - Zn<sub>70,3</sub>Fe<sub>28,5</sub>P<sub>1,2</sub>;

Наличието на конверсионен филм върху сплавите Zn-Fe-P (кр. 2, 3, 4, 5, Фиг. 22 а) води до съществено намаляване на наклона на анодните части на кривите, като особено изразено е това намаляване по хода на кр. 5, отговаряща на сплавта с най-високо съдържание на желязо и фосфор в състава си (Zn<sub>70,3</sub>Fe<sub>28,5</sub>P<sub>1,2</sub>). Това намаляване на наклона е индикация за забавянето на процеса на разтваряне при анодна поляризация. По-същественото намаляване на наклона при този образец би могло да се обясни с допълнителното обогатяване на съдържанието на желязо и фосфор в покритието след обработката му в пасивиращия разтвор (Табл. 4).

### 1.8.2. Електрохимична импедансна спектроскопия (EIS)

От данните по оста “x” (Z<sub>re</sub>, ohms) на получените EIS диаграми бяха определени стойностите на поляризационното съпротивление на покритията съответно без и с конверсионен филм.

Представените импедансни спектри на изследваните образци без конверсионен филм (Фиг. 23 а) показват, че покритието от чист Zn и сплави Zn<sub>96</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>0</sub> и Zn<sub>91,2</sub>Fe<sub>8,5</sub>P<sub>0,3</sub> имат пониски стойности на R<sub>p</sub> - в диапазона между 150-200 ohms (кр. 1, кр. 2 и кр. 3). При останалите две покрития Zn<sub>85,4</sub>Fe<sub>14</sub>P<sub>0,6</sub> и Zn<sub>70,3</sub>Fe<sub>28,5</sub>P<sub>1,2</sub> (кр. 4 и кр. 5) с увеличаване съдържанието на желязо и фосфор, поляризационното съпротивление нараства приблизително 2 пъти - 350 и 470 ohms.



Фиг. 23. EIS измервания на покрития от Zn и сплави Zn-Fe-P в 5 % NaCl:

а.) без; б.) с конверсионен филм (CF);

1 – Zn; 2 -  $Zn_{96}Fe_4P_0$ ; 3 -  $Zn_{91,2}Fe_{8,5}P_{0,3}$ ; 4 -  $Zn_{85,4}Fe_{14}P_{0,6}$ ; 5 -  $Zn_{70,3}Fe_{28,5}P_{1,2}$ ;

Наличието на конверсионен филм върху цинка и тройните сплави води до увеличаване на стойностите на поляризационното им съпротивление. Това нарастване е особено изразено при сплавта  $Zn_{85,4}Fe_{14}P_{0,6}$  - около 900 ohms (кр. 4, Фиг. 23 б) и сплавта  $Zn_{70,3}Fe_{28,5}P_{1,2}$  около 2000 ohms (кр. 5, Фиг. 23 б).

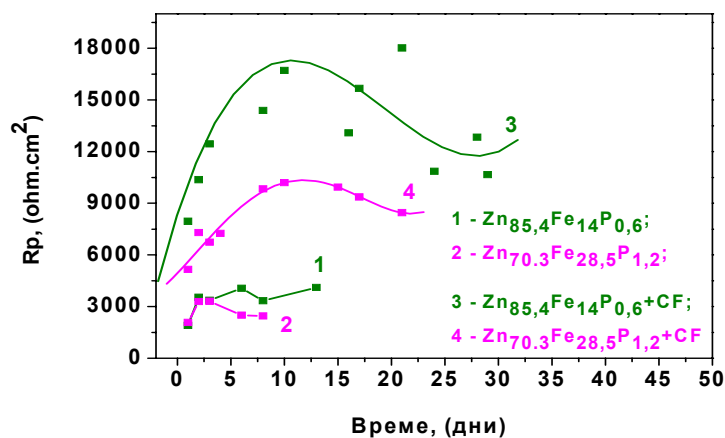
При по-голямата част от получените резултати регистрираният EIS спектър се моделира от еквивалентна схема, представена на Фиг. 24 (виж т. 1.8.2 от дисертацията).

От получените резултати по метода на EIS може да бъде заключено, че сравнявайки данните за непасивирани образци с тези на покритията с конверсионен филм, последните се характеризират с по-високи стойности на Rp - между два и четири пъти. Това е ясна индикация, че допълнителната обработка в разтвора, съдържащ съединение на  $Cr^{3+}$ , оказва положително влияние върху защитните свойства на покритието от Zn и тройни цинкови сплави.

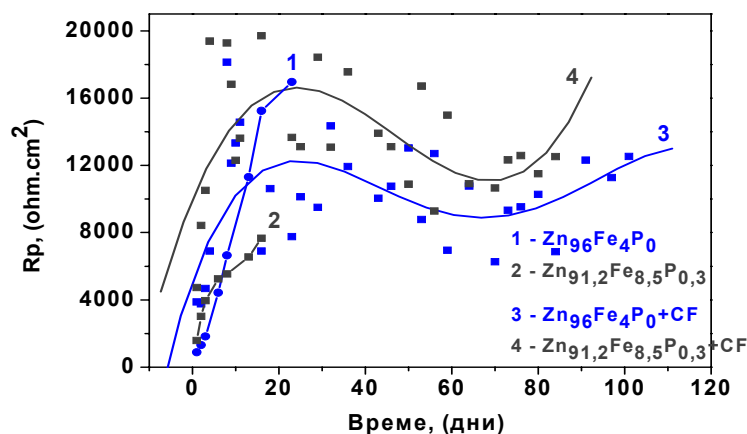
### 1.8.3. Поляризационно съпротивление на Zn и сплави Zn-Fe-P с конверсионен филм в 5 % NaCl.

От данните за поляризационното съпротивление на сплави Zn-Fe-P, съдържащи най-висок процент на желязо и фосфор -  $Zn_{85,4}Fe_{14}P_{0,6}$  и  $Zn_{70,3}Fe_{28,5}P_{1,2}$  (кр. 3 и кр. 4, Фиг. 26) бе установено, че наличието на конверсионен филм не води до съществено подобряване на защитната им способност. При тях петната от “червена ръжда” се появяват в сравнително по-кратък период от време в сравнение с останалите два състава -  $Zn_{96}Fe_4P_0$  и  $Zn_{91,2}Fe_{8,5}P_{0,3}$  (Фиг. 27).

Вероятната причина за това е допълнителното обогатяване на съдържанието на желязо в сплавните покрития след процеса на пасивиране, което в този случай оказва неблагоприятен ефект, водейки до по-ранната поява на петна от ръжда върху тези покрития.



**Фиг. 26. Поляризационно съпротивление ( $R_p$ ) на сплави Zn-Fe-P:**  
 1 -  $Zn_{85,4}Fe_{14}P_{0,6}$ ; 2 -  $Zn_{70,3}Fe_{28,5}P_{1,2}$  (без конверсионен филм);  
 3 -  $Zn_{85,4}Fe_{14}P_{0,6} + CF$ ; 4 -  $Zn_{70,3}Fe_{28,5}P_{1,2} + CF$  (с конверсионен филм);



**Фиг. 27. Поляризационно съпротивление ( $R_p$ ) на сплави Zn-Fe-P:**  
 1 -  $Zn_{96}Fe_4P_0$ ; 2 -  $Zn_{91,2}Fe_{8,5}P_{0,3}$  (без конверсионен филм);  
 3 -  $Zn_{96}Fe_4P_0 + CF$ ; 4 -  $Zn_{91,2}Fe_{8,5}P_{0,3} + CF$  (с конверсионен филм CF);

Данните за поляризационното съпротивление на сплавта  $Zn_{96}Fe_4P_0$  (кр. 3, Фиг. 27) показват, че обработката и в пасивиращият разтвор води до значително нарастване на защитната и способност. Петната от „червена ръжда“ при този състав се появяват след 100 дни престой в моделната среда. При непасивиращият образец (Фиг. 27, кр.1) това явление се наблюдава след 23 дни престой в средата.

При покритието  $Zn_{91,2}Fe_{8,5}P_{0,3}$  наличието на конверсионен филм (Фиг. 27, кр. 4) също води до значително нарастване на защитната му способност, като петната от „червена ръжда“ при него се наблюдават след 90 дни престой в средата от  $5\% NaCl$ .

За сравнение при образеца без пасивен филм (Фиг. 27, кр.2) това явление се регистрира след 16 дни в моделната корозионна среда.

Промените в повърхностната морфология и фазов състав на корозионно изследваните образци с конверсионен филм (**по метода на Rp**) бяха определени посредством SEM и XRD анализ.

### **1.9. Повърхностна морфология и фазов състав на сплави Zn-Fe-P с конверсионен филм след корозионно третиране в моделната среда**

Проведеният SEM анализ на корозионно изследваните сплавни покрития Zn-Fe-P с конверсионен филм показва, че при сплавта  $Zn_{96}Fe_4P_0$  (виж т.1.9, Фиг. 28 а от дисертацията) се е формирал компактен слой от корозионни продукти, чиито размер е в известна степен по-голям от корозионните продукти, формирали се върху останалите три състава на сплавта (виж Фиг. 28 б, в и г от дисертацията). Този слой от корозионни продукти вероятно инхибира в значителна степен процеса на корозия в дълбочина при този образец и той издържа най-дълго в моделната корозионна среда, като петната от червена ръжда при него се появяват приблизително на 100-ия ден от измерванията по метода на Rp (кр. 3, Фиг. 27).

Дифрактограмата на това покритие (виж Фиг. 29 а от дисертацията) показва силно изразени пикове на корозионните продукти - цинков хидроксихлорид (ЦХХ), цинков хидроксикарбонат (ЦХК) и малки количества цинков оксид. Освен тези корозионни продукти се регистрира все още и  $\eta$ -фаза на цинка плюс желязо, чието присъствие е потвърждение, че под слоя от корозионни продукти все още има неразтворено покритие, което продължава да защитава подложката.

При останалите три състава (виж Фиг. 29 б, в и г от дисертацията) рентгеноструктурният анализ показва, че се е формирал основно цинков хидроксихлорид (ЦХХ), а при сплавта  $Zn_{70,3}Fe_{28,5}P_{1,2}$  вероятно и цинков хидрокси карбонат - ЦХК (виж Фиг. 29 г от дисертацията). На дифрактограмите им могат да се регистрират все още линии на  $\eta$ -фаза на цинка плюс желязо и на някои от интерметалните съединения ( $FeZn_{13}$  и  $Fe_3Zn_{10}$ ).

## 2. ИЗВОДИ

От проведените изследвания и описаните резултати върху електрохимичното получаване и охарактеризиране на сплави Zn-Fe-P могат да бъдат направени следните изводи:

1. С помощта на цикличните волтаперометрични изследвания бе установено, че не е възможно съотлагане на цинк с фосфор без наличието на железни йони в електролита.

2. По-голямо съдържание на фосфор има в покритията, отложени при по-ниски рН (1,8-2), но при тях се наблюдава и саморазтваряне на цинка, което води до неравномерни по състав и външен вид слоеве. По отношение на процента включен фосфор в сплавта би могло да се каже, че по-важно е рН на електролита, а не неговият състав.

3. От практична гледна точка най-подходящ електролит за отлагане на сплави Zn-Fe-P е този с по-високата концентрация на цинков сулфат (70 g/l), като към него бъдат добавени амониев хлорид и добавката ЦК1. От този електролит се получават равномерни и с добър декоративен вид покрития. За предпочитане е да се работи при рН 2,5, където не се наблюдава саморазтваряне на цинка.

4. Присъствието на фосфоросъдържащите съединения в електролитите (дори и когато не се регистрира фосфор в отложеното покритие) води до намаляване или изчезване на броя на интерметалните фази, особено при покритията отложени при по-ниски плътности на тока. Това се отразява и на повърхностната морфология на тези сплави - прави я по-гладка.

5. В моделна корозионна среда на 5 % NaCl покритията от Zn-Fe-P показват много по-високи стойности на поляризационно съпротивление ( $R_p$ ) в сравнение с чистия цинк.

6. Поради нарушаване декоративния вид на сплави Zn-Fe-P в резултат появата на „червена ръжда“, тези сплави не са подходящи за самостоятелно използване като защитни покрития. По-подходящо е да бъдат използвани в комбинация с последващи слоеве (например конверсионни филми или лаково-бояджийски покрития).

7. От практична гледна точка най-обещаващи се явяват сплавните покрития съдържащи до 0,3 wt.% фосфор, получени при рН 2,5 и плътност на тока 5 и 10 A/dm<sup>2</sup>. Обработката им в състав за пасивиране на база съединение на Cr<sup>3+</sup> води до съществено нарастване на защитните им характеристики и същите издържат най-дълго (около 100 дни) в моделната среда, съдържаща хлорни йони.

## V. ЕЛЕКТРОХИМИЧНО ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА СПЛАВИ Zn-Ni-P

### 1. Резултати и обсъждане

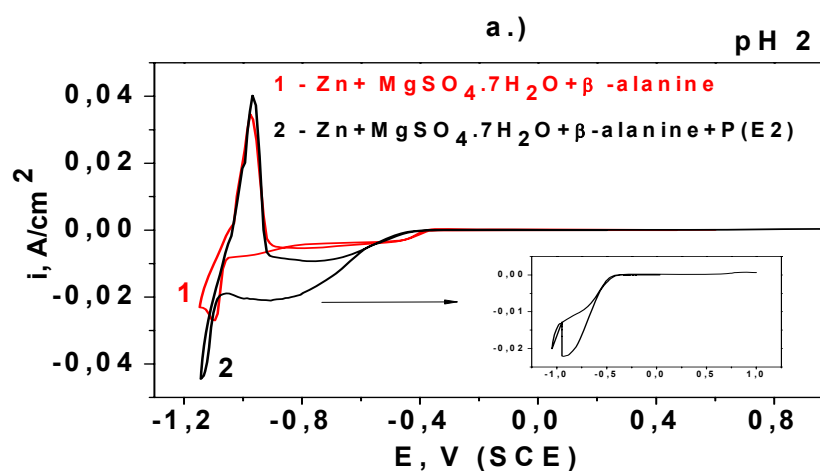
#### 1.1. Състав на електролити за получаване на сплавни покрития Zn-Ni и Zn-Ni-P

Таблица 5

Състав на електролити	Основен електролит (OE)	Електролит 1 (E1)	Електролит 2 (E2)	Електролит 3 (E3)
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, g/l	100	100	100	100
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, g/l	100	100	100	100
ZnCl <sub>2</sub> , g/l	30	30	30	30
β-аланин, g/l	10	10	10	10
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, g/l	-	2	4	8
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (50 %), ml/l	-	5,5	11	22

В Таблица 5 са дадени съставите на работните електролити за получаването на покрития Zn-Ni и Zn-Ni-P.

#### 1.2. Циклична волтамперометрия (CVA)



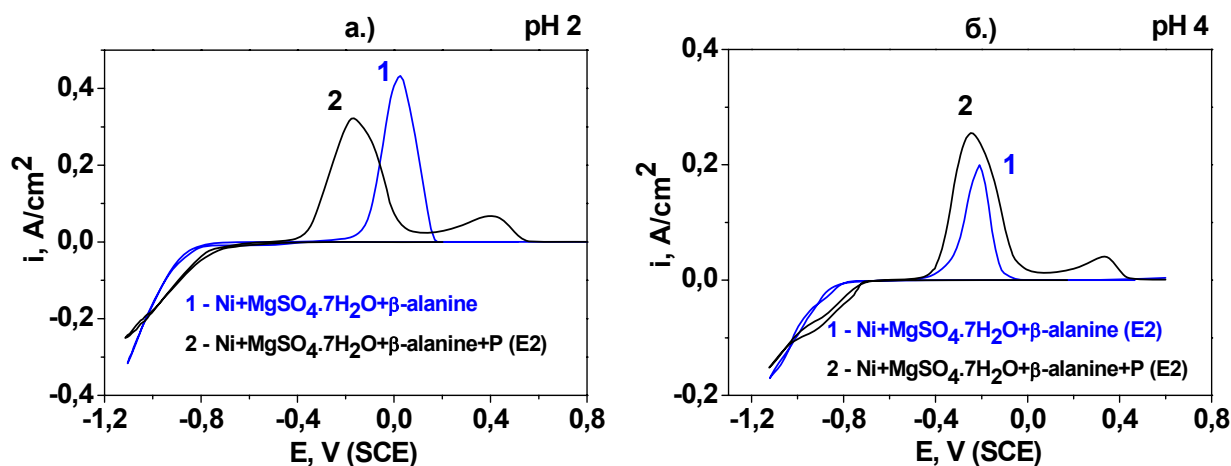
Фиг. 30. CVA криви получени при: а.) pH 2;

крива 1 – електролит съдържащ ZnCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; β-аланин; крива 2 - E2, съдържащ ZnCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, β-аланин; NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (4 g/l) и H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> (11 ml/l);

От проведените *циклични волтамперометрични изследвания* при pH 2 се вижда, че при цинка в присъствие на фосфор катодната плътност на тока се увеличава при потенциали след -0,4 V (кр. 2, Фиг. 30 а). Освен това катодният максимум при -1,15 V е около два пъти по-висок в сравнение с пика на чистия цинк (кр. 1). За да се провери възможността за отлагане на цинк в потенциалната област -0,4 до -1,05 V процесът е проведен, като поляризацията в катодната област е спряна при стойност на потенциала -0,95 V за 10 минути,

(вмъкнатата фигура). При обратното сканиране до +1,0 V се вижда, че не се регистрира аноден максимум. Този резултат показва, че в тази потенциална област не се извършва редукция на цинкови йони. Нарастването на тока в този случай може да се обясни с увеличаването на количествата редуциран водород в присъствие на фосфор.

От сравняването на анодните максимуми между двете криви може да се направи заключението, че цинкът не се съотлага с фосфора при тези условия, тъй като пикът в анодната област (наблюдаван при потенциал около – 0,96 V) остава на практика непроменен.



**Фиг. 31. CVA криви получени при: а.) pH 2; б.) pH 4;**  
**крива 1** - електролит, съдържащ  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\beta$ -аланин;  
**крива 2** – E2, съдържащ  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta$ -аланин;  
 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4 g/l) и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (11 ml/l);

CVA кривите, получени от фонові електролити съдържащи никелови йони и  $\beta$ -аланин в присъствие и отсъствие на фосфоросъдържащи съединения при pH 2 (Фиг. 31 а) показват, че електрохимичното отлагане на никел в присъствието на фосфор е съпроводено с деполяризиращ ефект – изместване на потенциала с около 0,16 V в положителна посока при ниски плътности на тока (кр. 2, Фиг. 31 а). В анодната област пикът на никела в присъствие на фосфор (кр. 2, Фиг. 31 а) е изместен в отрицателна посока в сравнение с този, получен от електролит, несъдържащ фосфор (кр. 1, Фиг. 31 а). Това е индикация, че никелът се съотлага с фосфора. Появява се и втори аноден пик при по-положителни стойности на потенциала (около 0,405 V). Този пик най-вероятно се дължи на разтварянето на друга фаза, образувана по хода на катодния клон на кривите или в резултат на натрупването на корозионни продукти.

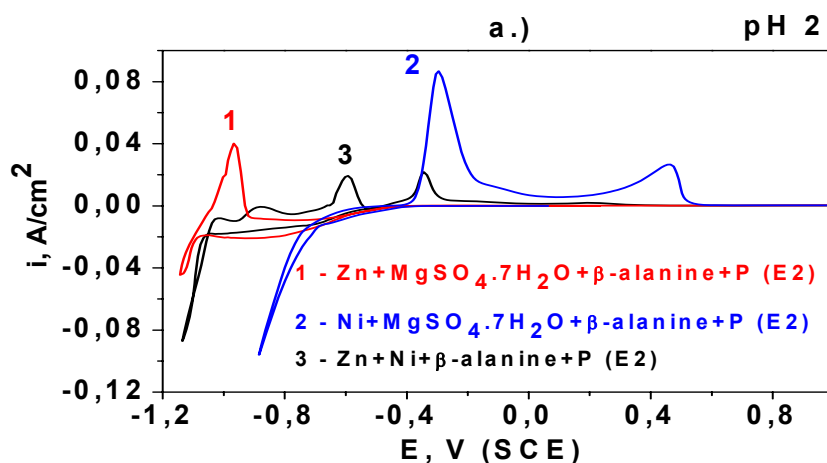
От резултатите получени при pH 4 (Фиг. 31 б) може да се отбележи, че анодният максимум на крива 2 (получена от електролит съдържащ фосфор) е слабо изместен в отрицателна посока (с около 0,06 V) в сравнение с този на крива 1. За разлика от pH 4 при pH 2 изместването на анодния максимум (кр.2, Фиг. 31 а) е по-значително (с около 0,15 V).



Следователно може да се предположи, че при рН 2 количеството на съотложения фосфор в покритието е значително по-голямо в сравнение при рН 4.

На **Фигура 32 а.)** са показани CVA кривите получени при **рН 2** от фонови електролити, съдържащи съответно никелови или цинкови йони в присъствие на фосфор, както и кривата получена от **Е2** (съдържащ  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - 4 g/l и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  - 11 ml/l).

При рН 2 пиковете на разтваряне на слоя (**кр. 3, Фиг. 32 а**) са изместени към анодния пик на никела в присъствие на фосфор (**кр. 2**).

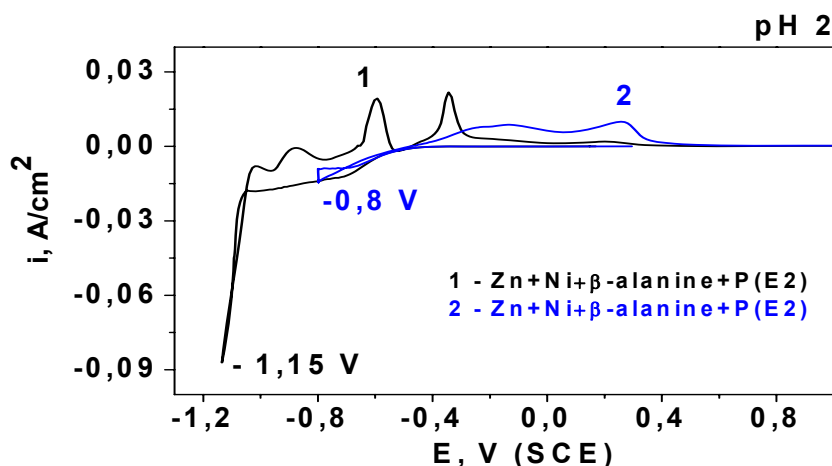


**Фиг. 32. CVA криви получени при: а.) рН 2;**  
**крива 1** – Е2 съдържащ  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; β-аланин;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4 g/l);  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (11 ml/l); **крива 2** – Е2, съдържащ  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , β-аланин;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4 g/l) и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (11 ml/l); **крива 3** - Е2;

При **рН 4** може да се отбележи, че потенциалът на активно отлагане на слоя (виж кр. 3, Фиг. 32 б от дисертацията) почти съвпада с този на цинка в присъствие на фосфор (кр. 1, Фиг. 32 б) независимо от много по-високото съдържание на никел в електролита.

От анодната част на крива 3 на същата фигура може да се направи извода, че се появяват фази богати на Zn, което следва от факта, че анодните максимуми са изместени към този, съответстващ на цинка в присъствие на фосфор (виж кр. 1, Фиг. 32 б от дисертацията).

На **Фигура 34** са представени CVA криви, получени от **Е2**, при които катодната поляризация е проведена до различни потенциала (-1,15 V и -0,8 V). При крива 2 поляризацията е спряна при потенциал -0,8 V за период от време - 15 мин. Анодната част на тази крива в зоната от потенциали, по-положителни от -0,35 V се характеризира с два пика, които имат по-висока интензивност в сравнение с тези при крива 1. Най-общо техните потенциали могат качествено да бъдат свързани с пиковете на разтваряне на покритие Ni-P (**кр. 2, Фиг. 31 а**).



**Фиг. 34. CVA криви получени при рН 2 при различни потенциали от E2, съдържащ  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4 g/l) и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (11 ml/l);**

От резултатите, получени при рН 2 може да се обобщи, че при поляризация  $-0,8 \text{ V}$  протича не само отделяне на водород, но също така се отлагат и слоеве Ni-P.

CVA кривата, получена без задържане на потенциала, показва в анодната област наличието на фази, които са подобни на тези, получени от електролит за Zn-Ni, несъдържащ фосфор (виж крива 1, Фиг. 33 а от дисертацията).

### 1.3. Химичен състав на галваностатично отложени сплави Zn-Ni и Zn-Ni-P

#### 1.3.1. Влияние на рН на електролитите и плътността на тока върху съдържанието на Zn, Ni и P в покритията

На **Фигура 35** са представени данните за химичния състав (в тегловни проценти – wt.%) на сплави Zn-Ni и Zn-Ni-P в зависимост от рН и плътност на тока.

При сравняването на представените графики могат да се направят следните обобщения:

1. При основния електролит Zn-Ni (OE), несъдържащ фосфор, съдържанието на цинк и никел в сплавта не зависи от плътността на тока и рН в изследвания интервал.

2. При електролитите съдържащи фосфор, увеличаването на плътността на тока и рН на електролита изменя рязко съотношението на цинка и никела в сплавта.

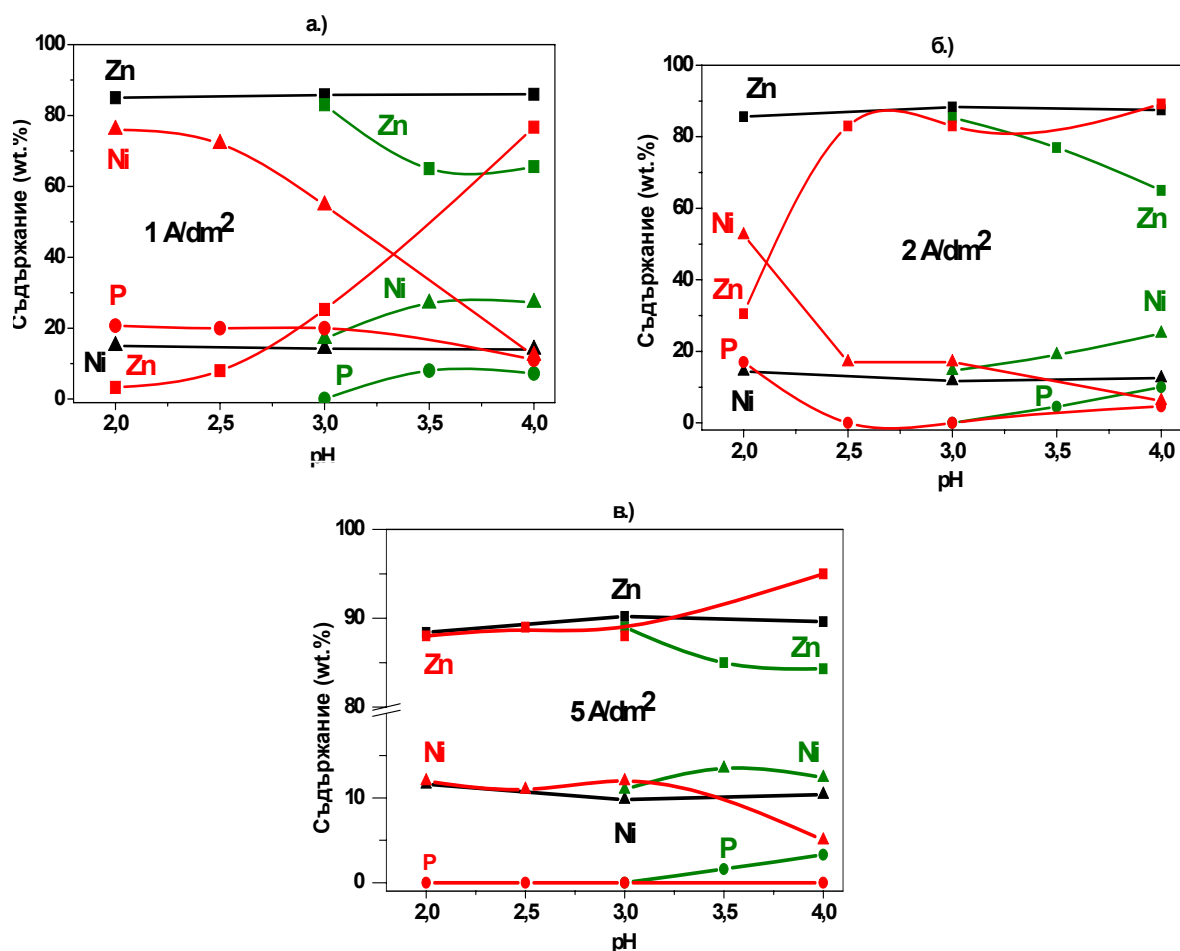
3. Едновременно с това в зависимост от рН в сплавта се включва и известно количество фосфор, по-високо при ниски плътности на тока и ниски рН.

4. По-високото съдържание на фосфор в сплавта съответства на по-високо съдържание на никел и по-ниско съдържание на цинк в слоевете.

5. При плътности на тока 1 и 2  $\text{A/dm}^2$  и ниски стойности на рН се отлага тройна сплав по-богата на никел. С увеличаване на рН количеството на никел в сплавта намалява, а това

на цинка се увеличава. От стойности на рН 3,3 при плътност на тока 1 A/dm<sup>2</sup> и рН 2,2 при 2 A/dm<sup>2</sup> се отлага сплав Zn-Ni-P.

6. При плътност на тока 5 A/dm<sup>2</sup> в целия интервал от рН се получават сплави Zn-Ni и сплави Zn-Ni-P при по-високите рН.

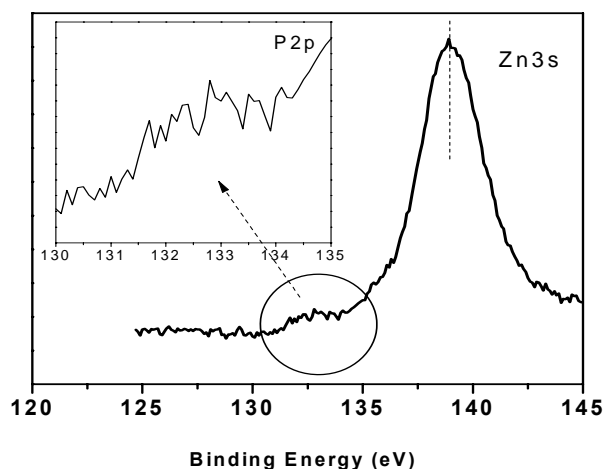


**Фиг. 35. Състав на сплави Zn-Ni и Zn-Ni-P в зависимост от рН и D<sub>k</sub>:**  
 а) 1 A/dm<sup>2</sup>; б) 2 A/dm<sup>2</sup>; в) 5 A/dm<sup>2</sup>;  
 Zn, Ni - Основен електролит Zn-Ni (OE); Zn, Ni, P - Електролит E2;  
 Zn, Ni, P - Електролит E3;

Поради факта, че микросондовият анализ на някои от съставите на сплавта Zn-Ni-P не успя да регистрира наличието на фосфор ние предположихме, че присъстват само следи от този елемент в тези покрития. За да се провери за евентуално наличие на фосфор бе проведен XPS анализ на един от образците, в които EDS анализът не успя да регистрира този елемент. Покритието, изследвано посредством Фотоелектронна спектроскопия, беше получено при следните условия: рН 3, D<sub>k</sub>=5 A/dm<sup>2</sup> от електролит E2, съдържащ 4 g/l NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и 11 ml/l H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>.

На **Фигура 36** е представен XPS спектърът на елементи P2p и Zn3s на повърхността на покритие Zn-Ni-P със състав: Zn - 89,6 wt.%, Ni - 10,4 wt.%; P - 0 wt.% (определен посредством EDS анализ). Въпреки, че пиковите на Zn3s и P2p са близко разположени, при

показаното увеличение на графиката (вмъкнатата фигура) се регистрира наличието на пик при около 132-133 eV, който еднозначно доказва присъствието на фосфор в дадения образец.



**Фиг. 36. XPS спектър на елементите P2p и Zn3s на повърхността на покритие със състав:**

Zn - 89,6 wt.%, Ni -10,4 wt.%; P - 0 wt.%;

Поради това, че този пик е слабо интензивен, не може да бъде определена концентрацията на фосфора и точното му окислително състояние.

Както бе отбелязано по-горе, проведенят EDS анализ на тази сплав не установи присъствие на фосфор (P - 0 wt.%), затова ние предполагахме, че неговото съдържание в покритието е под 0,1 wt.%, което е под границата на чувствителност на EDS детектора. Резултатите, получени от XPS анализа, потвърждават наличието на следи от фосфор в това покритие.

При по-нататъшните проведени изследвания в дисертационния труд сплавта Zn-Ni-P със състав: Zn - 89,6 wt.%, Ni - 10,4 wt.%; P - 0 wt.% ще бъде означавана по следния начин: **Zn<sub>89,6</sub>Ni<sub>10,4</sub>P<sub>0</sub>** като ще се има предвид, че съдържанието на фосфор в нея е под 0,1 wt.%.

За да се обясни вероятния механизъм на електрохимично отлагане на покрития Zn-Ni-P е необходимо да се вземат предвид някои особености при съотлагането на тези елементи. На първо място това е така нареченото аномално съотлагане на Zn в присъствието на металите от подгрупата на желязото. Бренер е класифицирал съотлагането на Zn с Ni като аномално, при което по-електроотрицателният метал Zn се отлага преимуществено по отношение на по-електроположителния Ni [1].

Една хипотеза, обясняваща това явление, е свързана с възможното подпотенциално отлагане на цинка [37, 138-141]. Този механизъм все още не е изяснен напълно и като че ли би имал място при получаване на много тънки филми.

По-правдоподобна и широко дискутирана в литературата е теорията за така наречения “Хидроксид-подтискащ механизъм” (“**Hydroxide suppression mechanism**” - **HSM**)

[29,37,38,132]. Според този механизъм в резултат на повишаване на рН в прикатодното пространство се образуват цинкови хидроксида, които се утаяват на катода и силно инхибират редукцията на по-благородния метал.

Както се вижда от фигурата за състава (Фиг. 35 а, б, в) HSM механизмът би могъл да е валиден при получаване на сплави Zn-Ni от основния електролит (ОЕ) при всички изследвани стойности на рН и плътности на тока. Получават се покрития, богати на цинк, като съставът им варира в тесни граници.

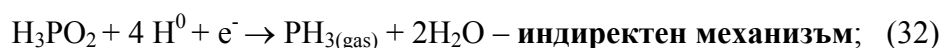
Добавянето на фосфоросъдържащите съединения  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_2$  води до получаване при рН 2; 2,5 и 3 и плътност на тока 1 или  $2 \text{ A/dm}^2$  на сплави, богати на никел (Фиг. 35 а и б). С увеличаване стойностите на рН количеството на Ni намалява, а това на цинка нараства до промяна на съотношението помежду им и формирането на Zn-Ni слоеве.

Тези зависимости могат да се обяснят с вероятния буфериращ ефект на  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . При дисоциацията на  $\text{H}_3\text{PO}_2$  (виж т.1.3.1, уравнение 29 от дисертацията), получените  $\text{H}^+$  йони стабилизират рН и не позволяват да се формират цинкови хидроксида, което означава, че аномалното съотлагане на Zn съгласно HSM механизма е невъзможно. При високата плътност на тока -  $5 \text{ A/dm}^2$  (Фиг. 35 в) се отлагат покрития богати на Zn в целия интервал от работни рН, т.е. тук буфериращите свойства на фосфоросъдържащите добавки не са определящи за състава на сплавта.

Както вече бе установено от Фиг. 30 цинкът не се съотлага с фосфора, и механизмът на включване на фосфор би трябвало да се свърже с процеса на съотлагането му с Ni. Прегледът на литературата показва, че най-общо са предложени два типа механизми при съотлагането между Ni и P – **директен** и **индиректен**.

В голяма част от литературните данни по получаването на сплавни покрития Zn-Ni-P се съобщава, че като фосфоросъдържащо съединение се използва натриев хипофосфит ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

В настоящето изследване веществата, източници на фосфор, са  $\text{H}_3\text{PO}_2$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и реакциите за директния и индиректния механизъм биха имали следния вид:



Освен това на катода ще протичат и допълнителни реакции (виж т.1.3.1, уравнения 34, 35, 36,37 от дисертацията).

Тези уравнения водят до заключението, че съотлагането на фосфор и по двата механизма ще се подпомогне от наличието на по-големи количества на  $\text{H}^+$  и  $\text{H}^0$ , т.е. по-ниските рН благоприятстват процеса на включване на фосфор.

Фигура 35 а и б показва, че най-големи количества фосфор - около 20 wt.% - се включват в покритията, получени от електролит Е3 при плътност на тока 1 A/dm<sup>2</sup> и рН 2-3, а също така при плътност на тока 2 A/dm<sup>2</sup> и рН 2, като катодната използваемост на тока е под 10 %.

По-високото съдържание на фосфор в сплавта съответства на по-високо съдържание на никел и по-ниско съдържание на цинк в слоевете. Според Morikawa и съавтори [79] съществува силна взаимовръзка между никел и фосфор при формирането на сплави Ni-P и е налице директен механизъм на отлагане.

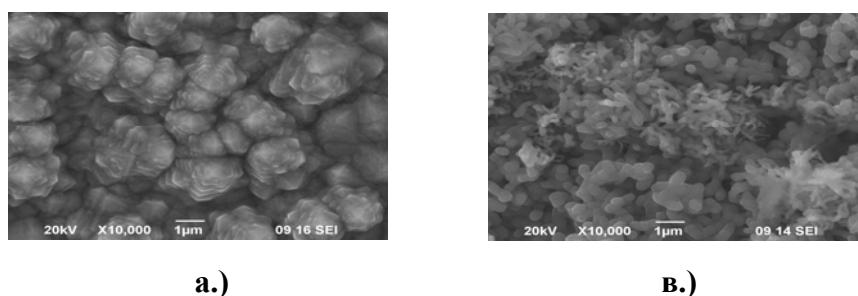
С увеличаване на плътността на тока при покритията, отложени от електролити Е2 и Е3, се вижда, че количеството на включения фосфор намалява. Намаляването на количеството на включения фосфор в слоеве Ni-P с увеличаване на плътността на тока според Saitou и съавтори [78] кореспондира с индиректния механизъм. От нашите изследвания се вижда, че при ниски рН може да се говори за индиректен механизъм на включване на фосфор.

От фигура 35 се вижда, че при рН 4 намаляването на фосфор в покритията с увеличаване на плътността на тока е по-слабо изразено в сравнение със ниските рН.

Това наблюдение може да се свърже с възможността за едновременното появяване и на двата механизма на съотлагане на фосфор.

Имайки предвид казаното дотук вероятно типът механизъм на формиране на слоеве Zn-Ni-P ще зависи от състава на електролита и електрохимичните условия на отлагане.

#### 1.4. Повърхностна морфология на сплавни покрития Zn-Ni и Zn-Ni-P



**Фиг. 37. Повърхностна морфология на сплави Zn-Ni и Zn-Ni-P:**

- а) Zn - 86 wt.%, Ni - 14 wt.% (рН 4;  $D_k=1$  A/dm<sup>2</sup>; основен електролит ОЕ);  
в.) Zn - 65 wt.%, Ni - 25 wt.%, P - 10 wt.% (рН 4;  $D_k=2$  A/dm<sup>2</sup>; електролит Е2);

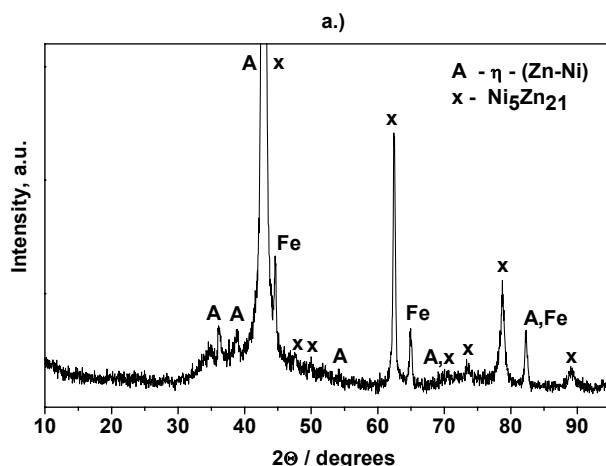
SEM анализът показва, че морфологията на повърхността на покрития Zn-Ni (отложени от електролит, несъдържащ фосфор) се характеризира с по-изявени ръбове на повърхността (Фиг. 37 а). Добавянето на фосфорносещите съединения в електролита дори и в случаите, когато не се регистрира включването на фосфор в покритието, води до получаването на Zn-Ni слоеве с по-загладена и уплътнена повърхност (виж Фиг. 37 б

от дисертацията) в сравнение с тази на покрития Zn-Ni, получени от електролит, несъдържащ фосфор (Фиг. 37 а).

При сплави Zn-Ni-P съдържащи 10 wt.% фосфор (Фиг. 37 в) може да се отбележи, че повърхността е по-неравномерна. Като цяло може да се обобщи, че при тези покрития се наблюдава смес от повърхностни структури с различна форма и размери, които най-вероятно съответстват на различни фази. Повърхностната морфология на сплави Ni-Zn-P със съдържание на P над 10 wt.% показва глобуларна структура, характерна за аморфните никелови покрития (виж Фиг. 37 г от дисертацията).

### 1.5. Фазов състав на сплавни покрития Zn-Ni и Zn-Ni-P

Рентгеноструктурният анализ на сплави Zn-Ni, отложени при рН 2 от основния електролит (ОЕ) несъдържащ фосфор показва, че те се състоят от η-фаза на цинка плюс никел (твърд разтвор на никел в хексагонална плътна опаковка на цинк) и γ-фаза - интерметално съединение със състав Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> (Фиг. 38 а). При рН 4 могат да се регистрират само интерметалните съединения Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> и Ni<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub> (виж Фиг. 38 б от дисертацията).



**Фиг. 38. XRD анализ на сплави Zn-Ni:**

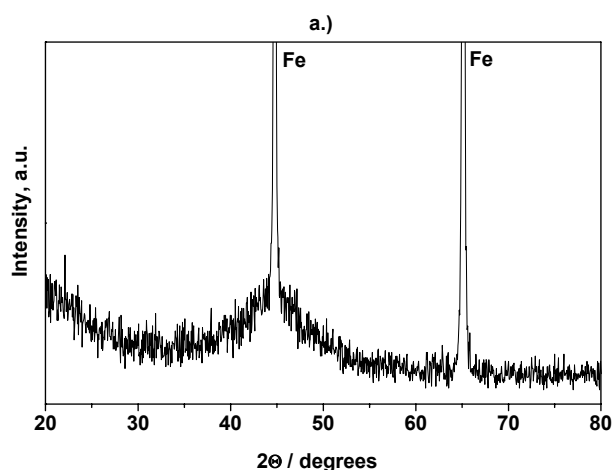
а.) Zn - 85,6 wt.%; Ni - 14,4 wt.%; (рН 2,  $D_k=2 \text{ A/dm}^2$ , електролит - ОЕ)

Проведеният рентгеноструктурен анализ на сплави Zn-Ni-P показва най-общо, че се наблюдават няколко основни типа фазов състав.

Покритията Ni-P-Zn получени при рН 2 и плътност на тока  $1 \text{ A/dm}^2$  са изцяло рентгеново аморфни, като съдържат 20,7 wt.% фосфор (Фиг. 39 а). При плътност на тока  $2 \text{ A/dm}^2$  освен аморфна фаза се наблюдава и смес от две интерметални съединения – Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> и Ni<sub>3</sub>Zn<sub>22</sub> (виж Фиг. 39 б от дисертацията).

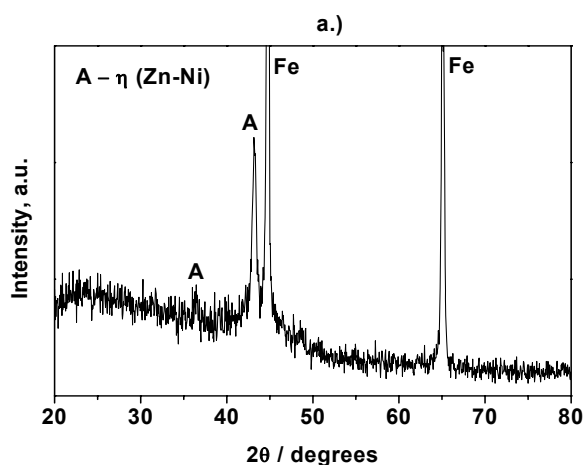
При по-високата плътност на тока ( $5 \text{ A/dm}^2$ ) фазовият състав на покритията е качествено подобен на този на сплави Zn-Ni получени при рН 2 (Фиг. 38 а).

Сплавите Zn-Ni-P отложени при рН 4 и ниска плътност на тока ( $1 \text{ A/dm}^2$ ) се състоят от  $\eta$ -фаза на цинка плюс никел и вероятно аморфна фаза (Фиг. 40 а).



**Фиг. 39. XRD анализ на сплави Zn-Ni-P:**

a) Ni - 76 wt.%, Zn - 3,3 wt.%, P - 20,7 wt.%; (рН 2,  $D_k=1 \text{ A/dm}^2$ , електролит E3)



**Фиг. 40. XRD анализ на сплави Zn-Ni-P:**

a.) Zn-65,6 wt.%, Ni-27,2 wt.%, P-7,2 wt.%; (рН 4,  $D_k=1 \text{ A/dm}^2$ , електролит E2)

При по-високата плътност на тока ( $2 \text{ A/dm}^2$ ) се регистрира предимно  $\eta$ -фаза на цинка плюс никел и малко количество от интерметално съединение  $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ . Аморфна фаза не се наблюдава, но вероятно фосфорът е включен в съединение със състав  $\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (където  $\text{Me}=\text{Zn}$  или  $\text{Ni}$ ) –(виж Фиг. 40 б от дисертацията).

## 1.6. Електрохимични корозионни изпитания

Въз основа на определени критерии, за провеждане на корозионни изследвания бяха подбрани сплави Zn-Ni-P с различно съдържание на фосфор, които бяха получени при следните условия:



Zn - 89,6 wt.%, Ni -10,4 wt.%; P - 0 wt.% (P под 0,1 wt.%); (**Zn<sub>89,6</sub>Ni<sub>10,4</sub>P<sub>0</sub>**) – pH 3;  $D_k = 5$  A/dm<sup>2</sup>;

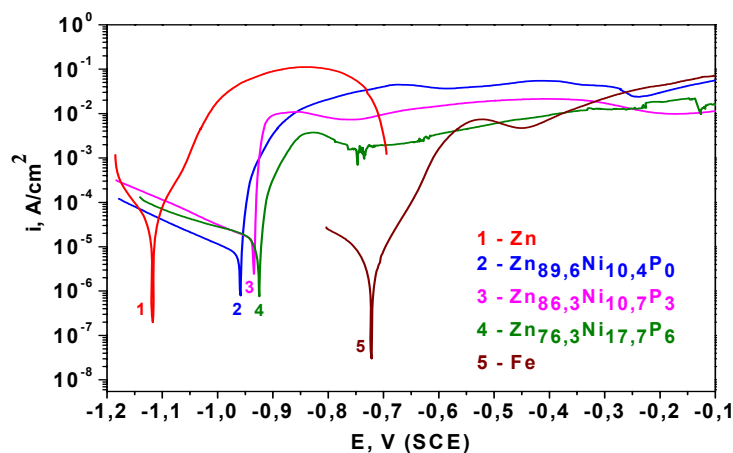
Zn - 86,3 wt.%; Ni -10,7 wt.%; P - 3 wt.%; (**Zn<sub>86,3</sub>Ni<sub>10,7</sub>P<sub>3</sub>**) – pH 4;  $D_k = 5$  A/dm<sup>2</sup>;

Zn - 76,3 wt.%; Ni - 17,7 wt.%; P - 6 wt.%; (**Zn<sub>76,3</sub>Ni<sub>17,7</sub>P<sub>6</sub>**) – pH 4;  $D_k = 2$  A/dm<sup>2</sup>;

Всички те бяха отложени от електролит E2, съдържащ 4 g/l NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и 11 ml/l H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>.

### 1.6.1. Потенциодинамични поляризационни криви

От **Фигура 41** се вижда, че корозионният потенциал на цинка (кр. 1) е най-отрицателен (-1,117 V). В условията на външна анодна поляризация цинковото покритие се разтваря напълно до около -0,7 V, характеризиращо се и с най-висока анодна плътност на тока. След достигането на този потенциал желязната подложка остава практически незащитена.



**Фиг. 41.** Потенциодинамични поляризационни криви на покритие от Zn и сплави Zn-Ni-P в 5 % NaCl: 1 - Zn; 2 - Zn<sub>89,6</sub>Ni<sub>10,4</sub>P<sub>0</sub>; 3 - Zn<sub>86,3</sub>Ni<sub>10,7</sub>P<sub>3</sub>; 4 - Zn<sub>76,3</sub>Ni<sub>17,7</sub>P<sub>6</sub>; 5 - Fe;

Вземайки предвид дължината на потенциодинамичните криви може да се отбележи, че и трите сплави (кр. 2, кр.3 и кр. 4) продължават да се разтварят (около два и половина пъти) по-дълго в сравнение с покритието от обикновен цинк при тези условия.

Сплавта **Zn<sub>76,3</sub>Ni<sub>17,7</sub>P<sub>6</sub>**, (кр. 4) демонстрира най-ниска анодна плътност на тока в сравнение с всички останали покрития, включително цинка до стойности на потенциала около -0,25 V.

Таблица 6. Корозионни параметри на Zn и сплави Zn-Ni-P

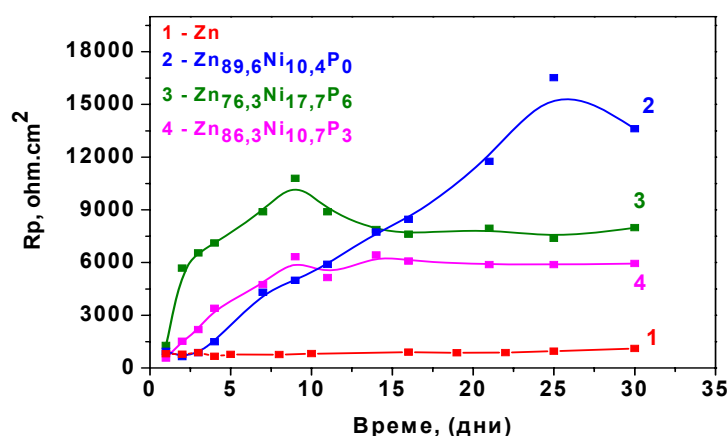
Покритие	$E_{corr}$ (V)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
Zn	-1,117	148,1
$\text{Zn}_{89,6}\text{Ni}_{10,4}\text{P}_0$	- 0,959	7,2
$\text{Zn}_{86,3}\text{Ni}_{10,7}\text{P}_3$	-0,935	14
$\text{Zn}_{76,3}\text{Ni}_{17,7}\text{P}_6$	-0,925	14,4

Представените резултати на **Фиг. 41** показват, че сплавите Zn-Ni-P се характеризират с по-отрицателни потенциали (между -0,96 и -0,92 V) по отношение този на стоманата (кр.5). Това е ясно потвърждение, че изследваните сплави ще играят ролята на жертвени слоеве и ще се разтварят преимуществено по време на анодния поляризиращ процес, защитавайки подложката.

От данните в **Таблица 6** се вижда, че при сплавите съдържащи съответно 3 и 6 wt.% фосфор (кр. 3 и кр. 4) корозионният ток ( $i_{corr}$ ) е с около 1 порядък (10 пъти) по-нисък от този на цинка. Най-ниска стойност на корозионния ток в сравнение с останалите образци демонстрира сплавта със състав  $\text{Zn}_{89,6}\text{Ni}_{10,4}\text{P}_0$ . – т.е. скоростта на корозия на тази сплав ще бъде по-ниска в сравнение с тези на покритието от цинк и другите два изследвани състава.

### 1.6.2. Поляризационно съпротивление ( $R_p$ )

На **Фиг. 42** са представени получените резултати за поляризационното съпротивление за период от 30 дни на изследване в моделната среда. За сравнение на фигурата са добавени и резултатите, получени от измерванията на образец от блестящ цинк (кр. 1).



Фиг. 42. Поляризационно съпротивление ( $R_p$ ) на покритие от Zn и сплави

Zn-Ni-P в 5 % NaCl:

1 - Zn; 2 –  $\text{Zn}_{89,6}\text{Ni}_{10,4}\text{P}_0$ ; 3-  $\text{Zn}_{76,3}\text{Ni}_{17,7}\text{P}_6$ ; 4 -  $\text{Zn}_{86,3}\text{Ni}_{10,7}\text{P}_3$ ;

От получените данни се вижда, че при сплавта  $Zn_{76,3}Ni_{17,7}P_6$  (кр. 3) през първите 10 дни се наблюдава нарастваща тенденция на защитната способност (увеличаване стойностите на  $R_p$ ), но след това този параметър намалява и остава почти непроменен до края на изследвания период. Подобна тенденция се наблюдава и при сплавта  $Zn_{86,3}Ni_{10,7}P_3$  (кр. 4), но с по-ниски защитни характеристики.

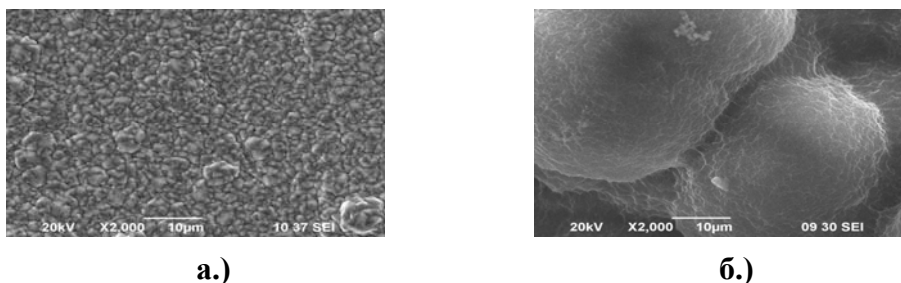
Покритието със състав  $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0$  (кр. 2) демонстрира през първите 10 дни най-ниски стойности на  $R_p$ , т.е. при него процесът на разтваряне протича с по-голяма скорост. След този период обаче се наблюдава възходяща тенденция и в края на изследването то се характеризира с най-висока защитна способност.

От фигурата се вижда, че цинковото покритие показва най-ниски стойности на  $R_p$  (около  $1000 \text{ ohm.cm}^2$ ) и респективно най-ниска защитна способност.

В заключение може да се обобщи, че стойностите на поляризационното съпротивление на всички сплави, независимо от техния състав, превишават над пет пъти това на цинка.

Причината за високите стойности на  $R_p$  на сплавните покрития трябва да се търси във вида, разтворимостта и плътността на корозионните продукти, които се образуват върху тях.

### ***1.6.3. Повърхностна морфология на сплави Zn-Ni-P преди и след корозионно третиране в моделната среда***



**Фиг. 43. Повърхностна морфология на сплави Zn-Ni-P:**

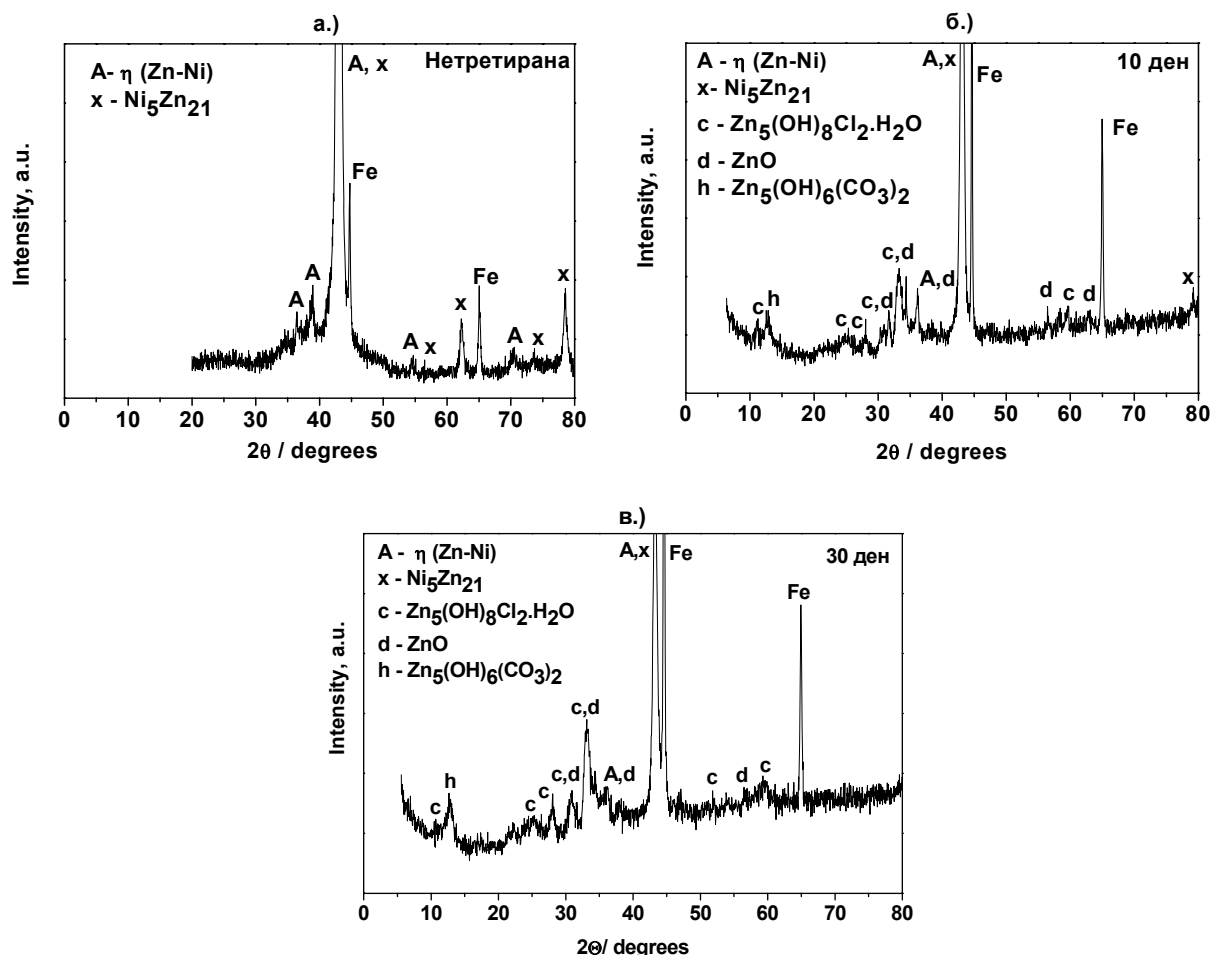
а.)  $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0$  - нетретирана; б.) след 30 дни корозионно третиране;

Анализът на повърхностната морфология на нетретираната корозионно сплав  $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0$  показва, че тя се характеризира с относително равномерна, гладка и компактна повърхност (Фиг. 43 а). След 30 дни престой в моделната среда размерът на корозионните продукти е нараснал и изглежда, че последните са агломерирали до определена степен в по-плътен слой (Фиг. 43 б). Това води до по-добро запечатване на повърхността и съответно до по-добра защитна способност.

SEM изображенията на останалите две покрития (виж Фиг. 43 е и г от дисертацията) показват, че в края на корозионното третиране новопоявилите се корозионни продукти са много близки по морфология.

#### 1.6.4. Химичен и фазов състав на сплави Zn-Ni-P преди и след корозионно третиране в моделната среда

На **Фигура 44** са представени данните от рентгеноструктурния анализ на една от изследваните сплави ( $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0$ ), съответно на нетретираното покритие (**Фиг. 44 а**), след 10-ия (**Фиг. 44 б**) и след 30-ия ден (**Фиг. 44 в**) от измерванията по метода на Рр.



**Фиг. 44. XRD анализ на сплав  $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0$ :**  
а.) преди корозионно третиране; б.) след 10 дни; в.) след 30 дни;

Дифрактограмата на нетретираната сплав показва, че тя се състои от η-фаза на цинка, и от интерметалното съединение Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> (**Фиг. 44 а**). Освен това се регистрират и някои линии на желязната подложка ( $2\theta = 44,7^\circ$  и  $2\theta = 65^\circ$ ).

Съотношението на Zn/Ni в сплавта преди корозионното третиране е 8,6 (виж данните за химичния състав в **Таблица 7** от дисертацията).

След 10 дни престой в корозионната среда линиите на интерметалното съединение Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub> постепенно изчезват, но някои следи от него могат все още да бъдат регистрирани на  $2\theta \sim 80^\circ$  (**Фиг. 44 б**). Едновременно с това дебелината на покритието намалява - линиите на желязната подложка стават все по-интензивни. Съотношението Zn/Ni се променя значително

достигайки до 51,2 (виж т.1.6.4, **Таблица 7** от дисертацията). На дифрактограмата се наблюдават и пиковете на някои новопоявили се корозионни продукти на базата на цинка - цинков хидроксихлорид (ЦХХ) -  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , цинков хидроксикарбонат (ЦХК) -  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  и  $ZnO$ .

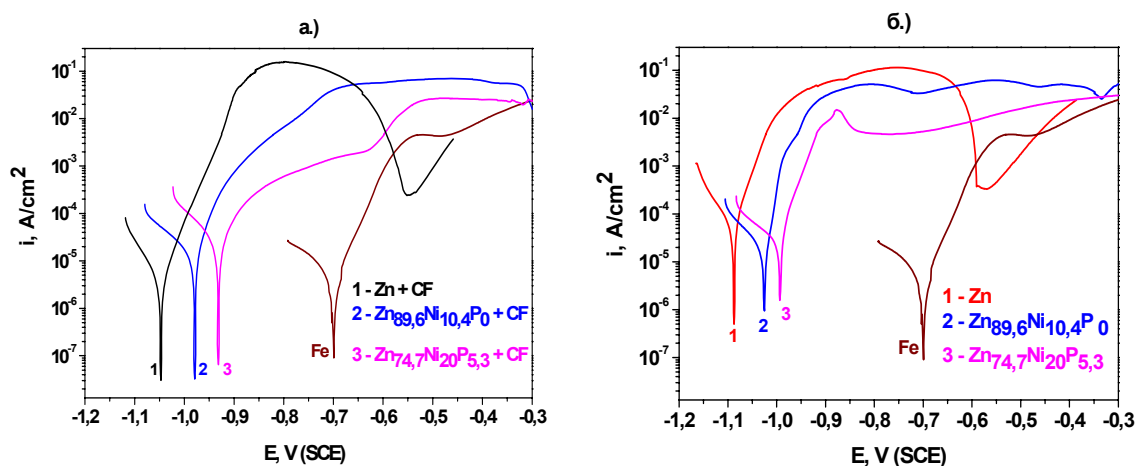
След 30 дни престой в средата, съотношението на  $Zn/Ni$  е 55,8 (виж **Таблица 7** от дисертацията), което означава, че съдържанието на  $Ni$  намалява допълнително, но в по-малка степен.

Сравнявайки тези резултати с данните, получени по метода на  $R_p$ , може да се отбележи, че през първите 3-4 дни стойността на поляризационното съпротивление ( $R_p$ ) на тази проба е много ниско и е близко до това на чистия цинк (кр. 1. и кр. 2, Фиг. 42). След този период стойността на  $R_p$  на това покритие започва да нараства.

Това вероятно се дължи на присъствието на смес от горепосочените цинк-съдържащи корозионни продукти с ниско произведение на разтворимост и добър бариерен ефект, които забавят корозионния процес.

## 1.8. Електрохимични корозионни изпитания на сплави $Zn-Ni-P$ с конверсионен филм в моделна среда на 5 % $NaCl$

### 1.8.1. Потенциодинамични поляризационни криви



**Фиг. 49. Потенциодинамични поляризационни криви на образец от  $Zn$  и сплави  $Zn-Ni-P$  в 5%  $NaCl$ :**

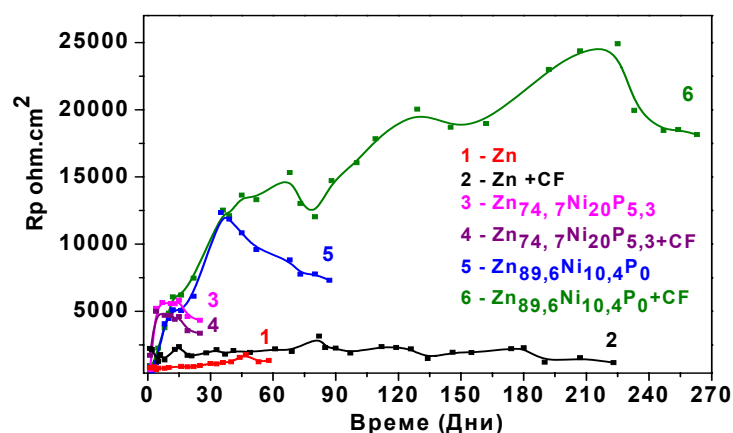
а.) с конверсионен филм (CF); б.) без конверсионен филм;

От представените резултати на **Фигура 49 а.)** може да се отбележи, че наличието на конверсионен филм върху тройните сплави  $Zn-Ni-P$  (кр. 2 и кр. 3) води до изместване на корозионния им потенциал с близо 0,050 V в положителна посока в сравнение със корозионния потенциал на сплавите  $Zn-Ni-P$  без конверсионен филм (**Фиг. 49 б.)**.

При сплавите с конверсионен филм ясно се наблюдава намаляване на наклона на анодните криви (кр. 2 и 3, Фиг. 49 а), което кореспондира със забавяне на скоростта на процеса на разтваряне при анодна поляризация в сравнение с образците без наличие на конверсионен филм (кр. 2 и 3, Фиг. 49 б). Това забавяне е особено изразено по хода **крива 3**, съответстваща на сплавта  $Zn_{74,7}Ni_{20}P_{5,3}$  съдържаща по-високо процентно съдържание на никел и фосфор в състава си.

### 1.8.2. Поляризационно съпротивление ( $R_p$ ) на сплави Zn-Ni-P с конверсионен филм в 5% NaCl

От **Фиг. 50** се вижда, че за периода на изследване поляризационното съпротивление ( $R_p$ ) на цинка (кр. 1) има най-ниски стойности и първите петна от „червена ръжда“ се появяват на около 60-тия ден. Наличието на конверсионен филм върху цинковото покритие (кр. 2) води до слабо нарастване на стойностите на  $R_p$ , но „червена ръжда“ не се наблюдава до 223-тия ден от изследванията.



**Фиг. 50.** Поляризационно съпротивление ( $R_p$ ) на покрития в 5% NaCl:

1 - Zn; 2 - Zn +CF; 3 -  $Zn_{74,7}Ni_{20}P_{5,3}$ ; 4 -  $Zn_{74,7}Ni_{20}P_{5,3}+CF$ ;  
5 -  $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0$ ; 6 -  $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0+CF$ ;

Сплавното покритие  $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0$  (съответно без и с конверсионен филм – кр. 5 и кр. 6) демонстрира до около 40-ия ден от изследването постепенно нарастващи стойности на поляризационното съпротивление. След този период при сплавта без конверсионен филм (кр. 5) се наблюдава понижаване на защитните и характеристики, като стойностите на  $R_p$  намаляват от около 12000 до 7000  $ohm.cm^2$ .

Петната от „червена ръжда“ при нея се появяват след 87 дни престой в корозионната среда. След обработката в разтвора за пасивиране същото това покритие (кр. 6) издържа в средата от 5% NaCl над 260 дни.

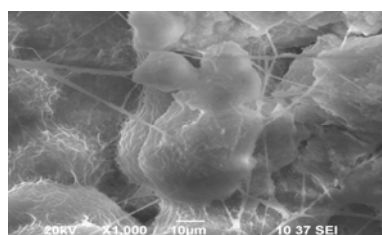
Стойностите на нейното R<sub>p</sub> са няколко пъти по-високи от тези на цинковото покритие (кр. 1 и 2) и на сплавта **Zn<sub>74,7</sub>Ni<sub>20</sub>P<sub>5,3</sub>** без и с конверсионен филм (кр. 3 и 4).

При последната първите петна от “червена ръжда” се появяват само след 25 дни престой в средата, независимо от наличието или не на конверсионен филм, т.е пасивният филм не води до подобряване на защитната способност на това покритие.

Получените резултати по метода на R<sub>p</sub> биха могли да се обяснят до известна степен с изменението на фазовият състав и повърхностната морфология на сплавните покрития с конверсионен филм в резултат на престоя им в моделната среда от 5% NaCl.

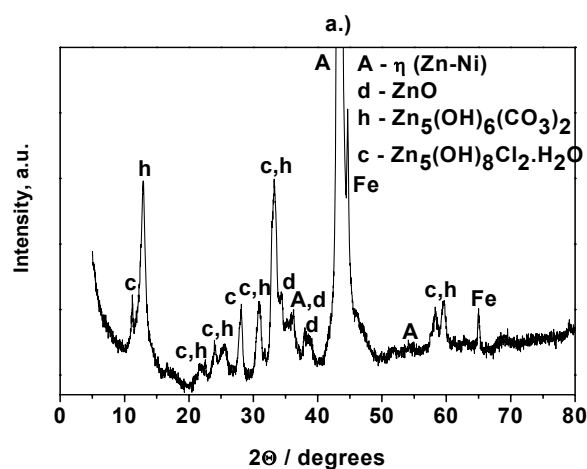
### 1.8.3. Повърхностна морфология и фазов състав на покрития от Zn и Zn-Ni-P с конверсионен филм след корозионно третиране в моделната среда

SEM изображението на сплавта **Zn<sub>89,6</sub>Ni<sub>10,4</sub>P<sub>0</sub>** с конверсионен филм (Фиг. 51 а), демонстрирала най-високи стойности на R<sub>p</sub> и издържала най-дълго в моделната среда (Фиг. 50, кр. б) показва, че след 260 дни престой върху образеца се наблюдава плътен слой от формирани се корозионни продукти.



а.)

**Фиг. 51. Повърхностна морфология на сплави Zn-Ni-P и покритие от Zn с конверсионен филм след корозионно третиране:**  
а) Zn<sub>89,6</sub>Ni<sub>10,4</sub>P<sub>0</sub>+CF;



**Фиг. 52. XRD анализ на пасивирани покрития от Zn и Zn-Ni-P след корозионно третиране:**  
а.) Zn<sub>89,6</sub>Ni<sub>10,4</sub>P<sub>0</sub>+CF;

След престоя в моделната среда от 5 % NaCl, дифрактограмата на това покритие (Фиг. 52 а) показва наличието на следните корозионни продукти – цинков хидроксикарбонат (ЦХК) -  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ , цинков хидроксихлорид (ЦХХ) -  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ , цинков оксид - ZnO, като може да бъде регистрирана и  $\eta$ -фаза на цинка плюс никел. От дифрактограмата се вижда, че преобладават линиите на цинковия хидроксикарбонат (ЦХК), а в някои от случаите те се припокриват и с линиите на цинковия хидроксихлорид (ЦХХ).

При покритието  $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0$  с конверсионен филм се наблюдава образуването на по-едроразмерни корозионни продукти, които вероятно образуват по-добър защитен слой, забавящ навлизането на агресивната среда в дълбочина и защитаващ стоманената подложка (Фиг. 51 а). Може да се предположи, че при този образец наличието на слой от корозионни продукти в комбинация с конверсионния филм запечатва по-добре подложката и води до по-високи стойности на Rp, респективно до по-добри защитни характеристики.

При сплавта  $Zn_{74,7}Ni_{20}P_{5,3}$  (независимо без или с конверсионен филм) първите петна от “червена ръжда” се появяват едва на 25-ия ден от изследването по метода на Rp (Фиг. 50, кр.3 и кр.4). При пасивирания образец дори се наблюдава влошаване на защитната способност. Вероятно в този случай по-високото съдържание на никел и фосфор в състава му е довело до по-трудното формиране на конверсионен филм и/или до наличието на участъци на повърхността, които остават непокрити. Като допълнение по-високото съдържание на никел и фосфор в този образец вероятно е и причината за по-трудното образуване на цинк-съдържащи корозионни продукти при престоя му в моделната среда, които биха осигурили по-добра защита на подложката. Рентгеноструктурният анализ на това покритие след корозионното третиране (виж **Фиг. 52 б** от дисертацията) показва основно присъствието на цинков хидроксикарбонат. Наличието в този случай само на това съединение най-вероятно е причина формираният се слой от корозионни продукти да не е достатъчно плътен и компактен и да не осигурява добра защита. Освен това, от SEM изображението на тази сплав (виж **Фиг. 51 б** от дисертацията) се вижда, че формиралите се корозионни продукти не покриват изцяло и равномерно повърхността, което би могло да осигури по-добра защита срещу процеса на корозия.



## **2. ИЗВОДИ.**

От проведените изследвания и описаните резултати върху електрохимичното получаване и охарактеризиране на сплави Zn-Ni-P могат да бъдат направени следните изводи:

1. С помощта на метода Циклична волтаперометрия (CVA) бе установено, че не е възможно съотлагане на цинк с фосфор без наличието на никелови йони в електролита.

2. При ниски рН и плътности на тока се получават тройни Ni-Zn-P и Ni-P-Zn (богати съответно на Ni) сплави с ниско съдържание на цинк и високо съдържание на фосфор. Повишаването на рН и плътността на тока води до отлагането на Zn-Ni сплави (богати на цинк) със следи от фосфор.

3. При рН 4 в цялата област от изследвани плътности на тока се формират богати на цинк сплави със съдържание на фосфор между 2 и 10 wt.%. В този случай получените сплави Zn-Ni-P са с недобър декоративен вид.

4. Отлагането на сплави Zn-Ni-P със съдържание на фосфор нула в състава (под 0,1 wt.%) води до получаване на слоеве с по-загладена повърхност.

5. В моделна корозионна среда на 5% NaCl получените сплавни покрития Zn-Ni-P демонстрират много по-добри защитни характеристики в сравнение с чистото цинково покритие. Това се дължи на натрупването на малкоразтворими корозионни продукти на цинка на повърхността.

6. Наличието на 20 wt.% никел и фосфор до около 5 wt.% в сплавното покритие (включително след обработката му в конверсионен състав) влошава корозионната му устойчивост, респективно защитната му способност в сравнение с тази на цинка.

7. По-ускореното формиране на цинков хидроксихлорид и цинков хидроксикарбонат при сплавта  $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0$  (съдържание на фосфор под 0,1 wt.%) с и без конверсионен филм е причина за наблюдаваната най-висока защитна способност и корозионна устойчивост.

## **VII. СРАВНИТЕЛЕН ОБОБЩАВАЩ АНАЛИЗ ОТНОСНО ХАРАКТЕРНИТЕ ОСОБЕНОСТИ НА СПЛАВИ Zn-Fe-P И Zn-Ni-P**

Въз основа на проведените изследвания и получените резултати относно електрохимичното получаване и корозионното поведение на сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P могат

да бъдат направени някои съпоставителни и обобщаващи характеристики между двете системи.

Снетите циклични волтаперометрични криви показаха, че и при двете цинкови сплави не е възможно съотлагането между цинк и фосфор без наличието на железни или никелови йони в електролита. Следователно може да се заключи, че елементите от подгрупата на желязото играят съществена роля при процеса на електрохимично включване на фосфор в сплавите Zn-Fe-P и Zn-Ni-P.

От EDS анализа на отложените покрития Zn-Ni-P се установи, че максимален процент фосфор (около 20 wt.%) се регистрира при ниски плътности на тока и ниски стойности на рН, но тези покрития са с преобладаващо съдържание на никел в състава (т.е. това са сплави Ni-Zn-P). За разлика от Zn-Ni-P, при сплавите Zn-Fe-P максималното съдържание на фосфор (1,2 wt.%) бе регистрирано в покритията, получени при сравнително по-високи плътности на тока (20 A/dm<sup>2</sup>).

Анализът на повърхностната морфология и при двете сплавни системи показва, че независимо от количеството на включения фосфор се наблюдава специфично заглаждане на повърхността, характерно за аморфните покрития. Това оказва влияние в последствие върху корозионните и защитни характеристики.

Снетите потенциодинамични поляризационни криви на сплавните покрития Zn-Fe-P и Zn-Ni-P със съдържание на фосфор до 0,3 wt.% показаха, че те демонстрират най-ниски стойности на корозионен ток. При чистото цинково покритие стойността на този параметър е 148  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , а при сплавта Zn<sub>89,6</sub>Ni<sub>10,4</sub>P<sub>0</sub> (със съдържание на фосфор под 0,1 wt.) корозионният ток е около 20 пъти по-нисък - 7,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Резултатите, получени по метода на поляризационното съпротивление, (метод, който максимално се доближава до реалните условия на експлоатация) показаха, че покритията Zn<sub>96</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>0</sub> и Zn<sub>89,6</sub>Ni<sub>10,4</sub>P<sub>0</sub> се характеризират с по-ниски стойности на R<sub>p</sub> през първите дни от измерванията. При тях най-вероятно протича по-ускорено разтваряне в сравнение с останалите изследвани сплави, но след този период стойностите на R<sub>p</sub> нарастват и защитната им способност се увеличава. По-високото съдържание на фосфор не води до съществено подобряване на корозионната и защитна способност (включително и след обработката им в разтвор за пасивиране).

Изследванията по метода на R<sub>p</sub> демонстрираха, че обработката и на двете цинкови системи с ниско съдържание на фосфор (до 0,3 wt.%) в новоразработения пасивиращ състав води до значително удължаване на времето за защита на подложката. Сплавта Zn<sub>89,6</sub>Ni<sub>10,4</sub>P<sub>0</sub> с конверсионен филм издържа над 200 дни в корозионната среда, съдържаща хлорни йони, а при сплавите Zn<sub>96</sub>Fe<sub>4</sub>P<sub>0</sub> и Zn<sub>91,2</sub>Fe<sub>8,5</sub>P<sub>0,3</sub> след обработка в състава за пасивиране този период е съответно 90 и 100 дни.

Дифрактограмите на корозионно третираните (Rp) пасивирани покрития  $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0$  и  $Zn_{96}Fe_4P_0$  демонстрират по-силно изразени линии на съединението цинков хидроксихлорид и цинков хидроксикарбонат. В допълнение, от SEM анализа на тези образци се установи наличието на по-едроразмерни агломерати на корозионните продукти. Подобно явление се наблюдава и при сплавта  $Zn_{89,6}Ni_{10,4}P_0$ , но без наличие на конверсионен филм. При тези състави най-вероятно протича по-бързо формиране на цинк-съдържащи корозионни продукти, които образуват слой с бариерни свойства, затрудняващ корозионния процес и водещ до по-висока защитна способност в сравнение с останалите изследвани образци.

Като извод от проведените корозионни изследвания може да се обобщи, че съставите Zn-Fe-P и Zn-Ni-P със съдържание на фосфор до 0,3 wt.% имат по-добра защитна способност в сравнение с покритията, в които е регистрирано по-високо съдържание на фосфор, и тези от обикновен цинк.

**В заключение може да се каже, че от практична гледна точка сплавите Zn-Fe-P със съдържание на фосфор до 0,3 wt.% биха били най-подходящи за приложение като подслой в защитни системи върху стомана, чиято употреба включва задължителното нанасяне на последващи слоеве - например конверсионни филми или лаково-бояджийски покрития.**

**Сплавните покрития Zn-Ni-P със съдържание на фосфор под 0,1 wt.% биха могли да бъдат прилагани както като самостоятелни защитни покрития върху стомана, така и в комбинация с последваща обработка в пасивиращи състави на тривалентни хромни съединения.**

## VIII. ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Чрез електрохимично отлагане са получени широк кръг от състави на тройни цинкови сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P от електролити, качествено различни от досега известните в литературата. За първи път е използвана комбинация от две фосфоросъдържащи съединения като източник на фосфор и  $\beta$ -аланин, като буфер и комплексообразувател, което стабилизира електролита.

2. Корозионната устойчивост и защитната способност на всички тези сплави, определени в моделна среда на 5% NaCl, е по-висока в различна степен от същите показатели на обикновенните цинкови покрития.

3. Разработен е нов екологосъобразен състав за химично пасивиране на базата на съединение на  $\text{Cr}^{3+}$ . Същият позволява обработката както на чисто цинково покритие, така и на тройни цинкови сплави, съдържащи фосфор. Установено е, че полученият конверсионен филм подобрява съществено корозионната устойчивост и удължава времето за защита, както на цинковото покритие, така и на някои от сплавите Zn-Fe-P и Zn-Ni-P в агресивна среда, съдържаща хлорни йони.

4. Предложени са състави на сплави Zn-Fe-P и Zn-Ni-P, подходящи за прилагане в реални експлоатационни условия.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

**Списък на научните публикации в списания с IF или SJR, включващи резултати по темата на дисертационния труд:**

1. V. Bachvarov, **M. Peshova**, S. Vitkova, N. Boshkov, “Electrodeposition, structure and composition of ternary Zn-Ni-P alloys”, *Materials Chemistry and Physics*, 136 Issue 2-3 (2012) 999-1007.

2. V. Bachvarov, **M. Peshova**, S. Vitkova, N. Boshkov, “Corrosion properties of Zn-Ni-P alloys in neutral model medium”, *Central European Journal of Chemistry*, Volume 12, Issue 11, (2014) 1183-1193.

3. **M. T. Peshova**, V. D. Bachvarov, S. D. Vitkova, N. S. Boshkov, “Obtaining and protective properties of passive films on Zn and Zn-Fe-P ternary alloys”, *Bulgarian Chemical Communications*, Vol. 48, Special Issue A (2016) pp. 50-56.

**Списък на научните публикации в списания без IF или SJR:**

1. V. Bachvarov, **M. Peshova**, St. Vitkova, N. Boshkov, “Electrochemical obtaining of alloy coatings Zn-Fe-P from sulfate electrolytes”, *International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies*, v. 4, part 1 (2010) p. 481 - 497.

2. **Peshova M.Тс.**, Bachvarov V.D., Vitkova S.D., Boshkov N.S. „Environmentally friendly conversion films on Zn and ternary zinc based alloys – obtaining and protective properties”, „*International journal for science, technics and innovations for the industry “Machines, technologies, materials”*”, Issue 9 (2016) 44-47, ISSN: 1313-0226.

**Списък на научните публикации в сборник трудове от международни конференции:**

1. **Peshova M.Тс.**, Bachvarov V.D., Vitkova S.D., Boshkov N.S. „Environmentally friendly conversion films on Zn and ternary zinc based alloys – obtaining and protective properties”, *Proceedings XIII International Scientific congress Machines, Technologies, Materials*, 14–17.09.2016, Varna, Bulgaria, Volume II, Section “Materials” Year XXIV, Volume 24 (210), September (2016) 62-65, ISSN 1310-3946.

## Приложение 2

Част от експерименталните резултати, включени в дисертационния труд, са докладвани на следните национални и международни научни форуми:

1. V. Bachvarov, **M. Peshova**, S. Vitkova, N. Boshkov, “Electrochemical obtaining of alloy coatings Zn-Fe-P from sulfate electrolytes”, *12-th International Symposium materials, methods & technologies (MMT)*, June 11 - 15, 2010, Sunny Beach, Bulgaria.

2. **Peshova M.**, Bachvarov V., Boshkov N., Vitkova St., “Electrodeposition and corrosion properties of ternary Zn-Ni-P alloys”, *Forth Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe (RSE-SEE)*, 26 - 30 May, 2013, Ljubljana, Slovenia.

3. **М. Пешова**, В. Бъчваров, Ст. Виткова, Н. Божков, „Получаване и защитни свойства на пасивни филми върху Zn и сплави Zn-Fe-P”, IV научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 15 - 17 Април 2015, ИФХ-БАН.

4. **М. Пешова**, В. Бъчваров, Ст. Виткова, Г. Атанасова, Н. Божков, “Корозионно охарактеризиране на пасивни филми върху Zn и сплави Zn-Ni-P”, V научен семинар по физикохимия за млади учени и докторанти, 19 - 21 Април 2016, ИФХ-БАН.

5. **Peshova M. Тс.**, Bachvarov V. D., Vitkova S. D., Boshkov N. S., “Environmentally friendly conversion films on Zn and ternary zinc based alloys – obtaining and protective properties”, *XIII International congress “Machines, Technologies, Materials”* (14 - 17.09.2016г.) Varna, Bulgaria.

6. **M. Peshova**, V. Bachvarov, St. Vitkova, N. Boshkov, “Obtaining and corrosion properties of zinc systems, zinc alloys / Cr<sup>3+</sup> containing, environmentally friendly conversion films”, „11-та конференция по химия” (*11<sup>th</sup> Chemistry Conference – IICC*) с международно участие, 11-13.10.2018г., гр. Пловдив, Пловдивски университет „П. Хилендарски”.

**Представеният дисертационен труд е обсъден на заседание на Колоквиума по Електрокристализация, Галванични покрития и Корозионни процеси при Институт по физикохимия „Академик Ростислав Каишев” – БАН, проведено на 11 юли 2019 г.**

**Резултатите от дисертацията са включени в три научни публикации в списания с импакт-фактор, две списания без импакт-фактор и една публикация в сборник трудове от международна конференция.**