


**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО ФИЗИКОХИМИЯ „АКАДЕМИК РОСТИСЛАВ КАИШЕВ”**



Нели Димитрова Божкова

**ЦИНКОВИ КОМПОЗИТНИ ПОКРИТИЯ
С ВГРАДЕНИ ПОЛИМЕРНИ ЧАСТИЦИ –
ПОЛУЧАВАНЕ И ЗАЩИТНА СПОСОБНОСТ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

НА ДИСЕРТАЦИЯ ЗА ПРИСЪЖДАНЕ 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*

София, 2017

Дисертационният труд е написан на 112 страници формат А4 и съдържа 43 фигури (вкл. схеми), 4 математически и 21 химични уравнения и 5 таблици, оформени в VIII глави (вкл. Изводи и Приноси). В 3 допълнителни глави са представени цитираната литература (общо 253 литературни източника), както и публикациите по дисертационния труд и установените цитати. Номерата на всички фигури, схеми, уравнения, таблици и литературни източници в автореферата съответстват на тези в дисертацията.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на2017 г. от 16 ч. в Заседателната зала на Института по физикохимия „Академик Ростислав Каишев” - БАН, ул. “Акад. Г.Бончев”, бл. 11, на открито заседание на Научното жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в Института по физикохимия на БАН, стая 402, както и на интернет страницата на ИФХ-БАН: www.ipc.bas.bg

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Един от сериозните проблеми при експлоатацията на металите е **корозията** – разрушаващ процес, протичащ под влияние на кислорода от въздуха, във влажни атмосфери, под действието на различни корозионни агенти или други химично активни вещества.

Едни от *основните конструкционни материали на съвременната техника са стоманите, като нисколегираните и нисковъглеродни* такива обикновено не се използват самостоятелно. *Най-често техните декоративни и защитни свойства биват подобрявани с подходящи метални покрития*, каквито са например *цинковите*. Те намират много широко приложение в промишлеността, автомобилостроенето, за защита на водопроводни тръби, резервоари, на метални корабни елементи, стоманена ламарина, тел, битови изделия, хардуерни компоненти и др. Известно е, че тези покрития спадат към т.н. „жертвен тип” и защитават електрохимично стоманата. Относително устойчиви са в не особено замърсена атмосфера, като скоростта на корозията им е най-ниска в области на рН между 7 и 12, но в кисели и силно алкални среди се разтварят ускорено.

По принцип се приема, че *цинковото покритие върху стомана я защитава* поради следните причини:

- изолира стоманата от околната среда и затруднява достъпа на корозионни агенти;
- преимущественото анодно разтваряне на цинковото покритие в случай на корозионна атака или нараняване (надраскване) на покритието (детайла);
- допълнителната поява на цинкови корозионни продукти затруднява проникването на корозионната среда в дълбочина поради бариерния им ефект.

Корозионната устойчивост на цинковите покрития може да бъде повишена по различни начини, като някои от тях са:

- сплавяне с определени метали като например Ni, Co, Mn, Fe, Cr и други;
- обработка на цинка и сплавите му в различни разтвори (на базата на фосфати, хромити, молибдати, станати, силикати, силани и други) за получаване на повърхностни конверсионни покрития;
- съвременна тенденция е получаването на **цинкови композитни покрития** с вградени неорганични или органични частици с микро-и/или наноразмери.

Характерна особеност на композитните покрития е наличието в основната маса (т.е. в матрицата) на втора фаза - диспергирани частици, чието включване води до някои нови, специфични и желани свойства на крайния продукт.

Един малко изследван досега, съвременен подход при цинковите композитни покрития е включването в матрицата на полимерни наноматериали (т.н. хибридни покрития). В резултат се получават покрития с подобрени защитни параметри, особено в среди, съдържащи хлорни йони, предизвикващи

предимно локална корозия. *Наличието на полимерни наночастици забавя деструктивните процеси в дълбочина, тъй като води до преразпределение на корозионните поражения и променя типа на корозионната атака - минимизира развитието на локалната за сметка на общата корозия.*

От направената справка в световната литература се вижда, че изследвания в областта на композитните цинкови покрития с вградени полимерни наночастици от типа “ядро-обвивка” от мицелен тип практически не са правени.

Изследванията в настоящата дисертация бяха насочени към избор на подходящи за включване в цинкова матрица полимерни частици и на подходящи условия за електрохимичното получаване на цинкови композитни покрития. Характеризирано бе защитното действие и корозионната устойчивост на композитното и обикновеното цинково покритие в моделна корозионна среда на 5 % NaCl с помощта на подходящи съвременни и класически методи за изследване и анализ. Бе проучена възможността за допълнителната им финишна обработка в конверсионни разтвори на основата на тривалентни хромни съединения.

III. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА НАСТОЯЩАТА ДИСЕРТАЦИЯ

Целта на настоящия дисертационен труд е да бъдат електрохимично създадени **композитни цинкови (хибридни) покрития** посредством вграждане на относително безвредни (допълнително стабилизирани) полимерни частици с наноразмери, които, без да влошават декоративния им вид, да водят до подобряване на антикорозионните им и защитни показатели.

Въз основа на поставената цел бяха определени следните **задачи за изпълнение:**

1. **Да бъдат получени цинкови композитни покрития** с вградени стабилизирани наноразмерни полимерни частици „ядро-обвивка” от мицелен тип, щадящи околната среда и човека.
2. **Да бъде направено комплексно корозионно охарактеризиране** на защитните свойства на новополучените покрития с помощта на утвърдени и съвременни експериментални методи.
3. **Да бъде установено дали е възможна допълнителна повърхностна обработка** на композитното покритие с подходящи конверсионни разтвори и получаване на защитни пасивни филми.

IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

1. Електрохимично получаване на цинкови композитни покрития с полимерни наночастици

1.1. Използвани полимерни наночастици (ПЧ) – тип и получаване

Част от настоящите изследвания бяха проведени в сътрудничество с колеги от Института по полимери, БАН, (проф. П. Петров, акад. Х. Цветанов), с чиято помощ бяха избрани, получени и стабилизирани четирите типа полимерни частици (мицели).

Избраните 4 типа полимерни наночастици (ПЧ), означени условно като **A, B, C и D**, бяха получени от различни блокови съполимери, съставени от хидрофобна и хидрофилна част, като са използвани търговски продукти, налични и достъпни на пазара – например съполимери от търговската марка “Pluronic” и др. Последните могат да бъдат закупени под формата на прахообразен материал от търговската мрежа и впоследствие приложени за определени цели след съответните препаративни операции.

Такива съполимери по правило имат нишковидна форма в дестилирана вода, като хидрофобните и хидрофилните участъци се редуват. При т.н. „критична концентрация на мицелообразуване” спонтанно възникват мицели от типа “**core-shell**” (“ядро-обвивка”), поради което е въведен термина „**частици от мицелен тип**”. Подобна частица е показана на Фиг. 3в.



в

Фигура 3. Схематично представяне на частици тип „ядро-обвивка” (в)

[252,253]

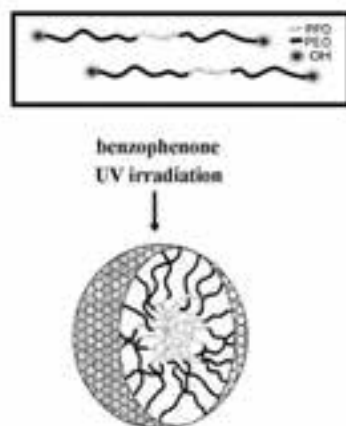
Ако поради някаква причина настъпи промяна в критичната концентрация на мицелообразуване блоковите съполимери възстановяват предишната си нишковидна форма. С цел да се избегне подобен процес се прилага т.н. **стабилизиране на мицелите**, при което настъпва **омрежване** (създаване на допълнителни връзки) в обвивката, ядрото или и в двете. Това **омрежване** може да се реализира както с помощта на допълнителни реагенти, така и посредством чисто физическо въздействие като например **облъчване с ултравиолетова светлина**.

Използваните в дисертацията типове ПЧ са получени от следните изходни материали и при следните условия:

Полимерни частици тип “А”: Те са съставени от дълги блокове полиетиленоксид и сравнително по-къси блокове от полипропиленоксид [229] - poly(ethylene oxide)-*block*-poly-(propylene oxide)-*block*-poly(ethylene oxide). Осредненият им състав може да се представи като PEO₇₅-PPO₃₀-PEO₇₅.

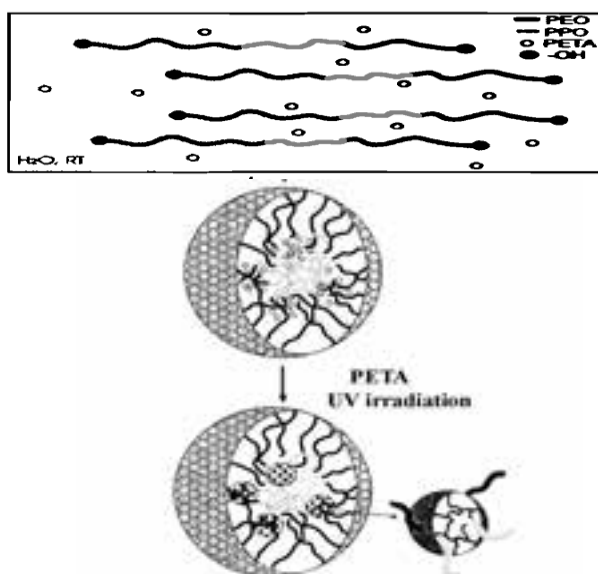
Ядрото им се състои основно от PPO-сегменти, а обвивката се доминира най-вече от хидратирани PEO-вериги. Процедурата по тяхното получаване включва формирането им във водна среда при 60 °C в присъствието на фотоинициатор – бензофенон, разтворен в ацетон. Втората стъпка се състои в **облъчването им с ултравиолетова светлина** в продължение на 45 минути и последваща диализа в дестилирана вода. Получават се полимерни частици с **омрежено (стабилизирано) ядро**.

Принципната схема на получаване и вида на самите полимерни частици са показани на Фигура 6.



Фигура 6. Принципна схема на получаване и схематичен вид на частици тип „А” [229]

Полимерни частици тип “В” – този тип частици се базира на предходния вид съполимери, но процедурата на стабилизиране е променена и включва последователното въвеждане на хидрофобен полифункционален мономер (пентаеритриол тетраакрилат – pentaerythritol tetraacrylate - PETA) в полимерните мицели, последвано от ултравиолетово облъчване. В резултат се постига полупроницащо полимерно omрежване (наличие на отделни специфични зони в общия мицел) [229-231]. Принципната схема на получаване и вида на самите полимерни частици са показани на Фигура 7.



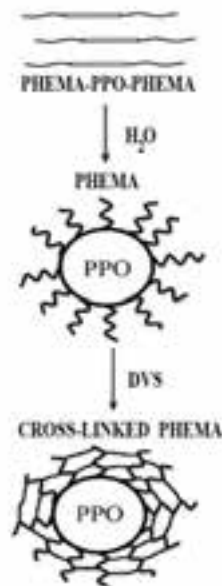
Фигура 7. Принципна схема на получаване и схематичен вид на частици тип „В” [231]

За разлика от ПЧ тип „А”, където се цели стабилизиране само на ядрото, при частиците „В” е налице едновременното omрежване (стабилизиране) както на части от обвивката, така и на части от ядрото. Получават се полимерни

частици със същия състав като тип „А” (PEO₇₅-PPO₃₀-PEO₇₅), но различаващи се по своята структура [231].

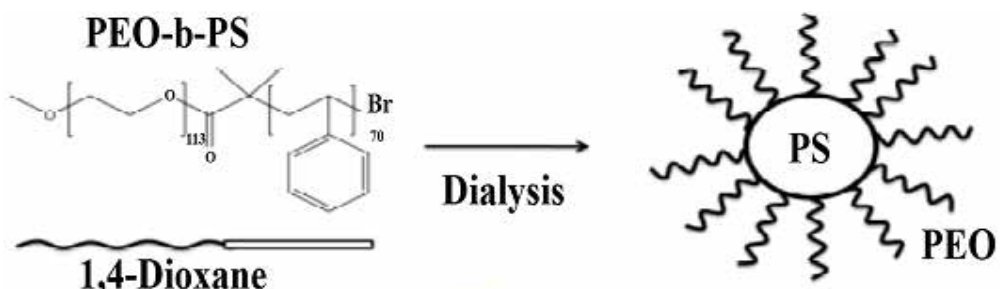
Полимерни частици тип “С” – този тип частици са получени от триблокови съполимери от типа полихидроксиетил метакрилат (PHEMA) и полипропилен оксид (PPO) - poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-*block*-poly(propylene oxide)-*block*-poly(2-hydroxyethyl methacrylate). Те се синтезират по метода на атомно-трансферната радикалова полимеризация с помощта на бифункционален макроинициатор - Br-PPO₃₃-Br [41]. Частиците се формират във водна среда и се стабилизират допълнително чрез омрежване само на PHEMA-обвивката с помощта на дивинил сулфон (divinyl sulfone) при pH 9.

Получават се полимерни частици с осреднен състав PHEMA₁₅-PPO₃₃-PHEMA₁₅. Принципната схема на получаване и вида на самите полимерни частици са показани на Фигура 8 [232].



Фигура 8. Принципна схема на получаване и схематичен вид на частици тип „С”

Полимерни частици тип “D” – това са т.н. “frozen (замръзнали, застъклени) micelles”, които са получени от диблоков съполимер, състоящ се от полиетилен оксид (PEO) и полистирен (PS) - poly(ethylene oxide)-*block*-polystyrene. Получените частици имат следния осреднен състав - PEO₁₁₃-PS₂₁₈. Схемата на получаване е представена на Фигура 9.



Фигура 9. Принципна схема на получаване и схематичен вид на частици тип „D”

Процесът на получаване се реализира чрез атомно-трансферна радикалова полимеризация, включваща използването на макроинициатора PEO₁₁₃-Br. Диблоковият съполимер PEO-PS допълнително се пречиства чрез утаяване в метанол, като се пропуска през колона със силикагел. По-нататък следва разтваряне в диоксан, който е подходящ разтворител и за двата блока, последвано от постепенно отстраняване на разтворителя с вода и крайно фиксиране (замръзване, застъкляване) на мицелите. В резултат се получава дисперсия, която е стабилна в продължение на месеци без да образува утайка. Водата е добър разтворител по отношение на PEO, докато PS практически е нератворим в нея. Следователно, във водна среда блоковете от полистирен образуват хидрофобното мицеларно ядро, което е заобиколено от PEO обвивката.

1.2. Електролити и условия за получаване на композитните покрития

Проведените в настоящия дисертационен труд изследвания са свързани с използване на слабокисел електролит със състав: ZnSO₄·7H₂O – 175 g/l; (NH₄)₂SO₄ – 25 g/l; H₃BO₃ – 30 g/l. Електролитът има стойност на рН в интервала 4,5 – 5,0. Прибавят се и две добавки в определени количества: омокряща AZ1 (50 ml/l) и блясъкообразуваща AZ2 (10 ml/l) [233].

За получаването на цинковите композитни покрития се използват същите основни електролити както за обикновените такива, но се добавят определени количества от частиците (0,5 - 1 g/l електролит.).

Предварителната обработка на подложките - пластини от нисковъглеродна стомана с размери 20 x 10 x 1 mm - включваше третирането им с фина шкурка, последвано от обезмасляване в подбран лабораторен обезмаслител и ецване в разтвор на солна киселина и вода в съотношение 1:1.

Електроотлагането се провеждаше при стайна температура (18 – 25 °C) и плътност на тока 2 A/dm² във вана с обем 500 ml и наличие на разтворими аноди от металургичен цинк. Преди всяко отлагане се провеждаше разбъркване на електролита с ултразвук в продължение на 10 минути за хомогенизиране на разпределението на частиците в обема.

Средната дебелина на отлаганите и впоследствие изпитвани покрития (композитни и некомпозитни) беше около 12 микрона. Външният вид на композитните слоеве, съдържащи наночастици, не се отличаваше от този на обикновените цинкови – получаваните покрития бяха гладки и блестящи.

2. Методи на изследване

За провеждане на комплексното изследване на композитните покрития и вградените в тях частици бяха избрани следните методи:

- Трансмисионна електронна микроскопия – **TEM**
- Сканираща електронна микроскопия – **SEM**
- Динамично светоразсейване - **DLS**
- Циклична волтаперометрия - **CVA**
- Потенциодинамична поляризация - **PDP**

- Поляризационно съпротивление - **Rp**
- Електрохимичен импеданс - **EIS**
- Сканираща вибрационно-електродна техника - **SVET**
- Рентгеноструктурен анализ – **XRD**
- Камера “Солена мъгла” - **NSS**

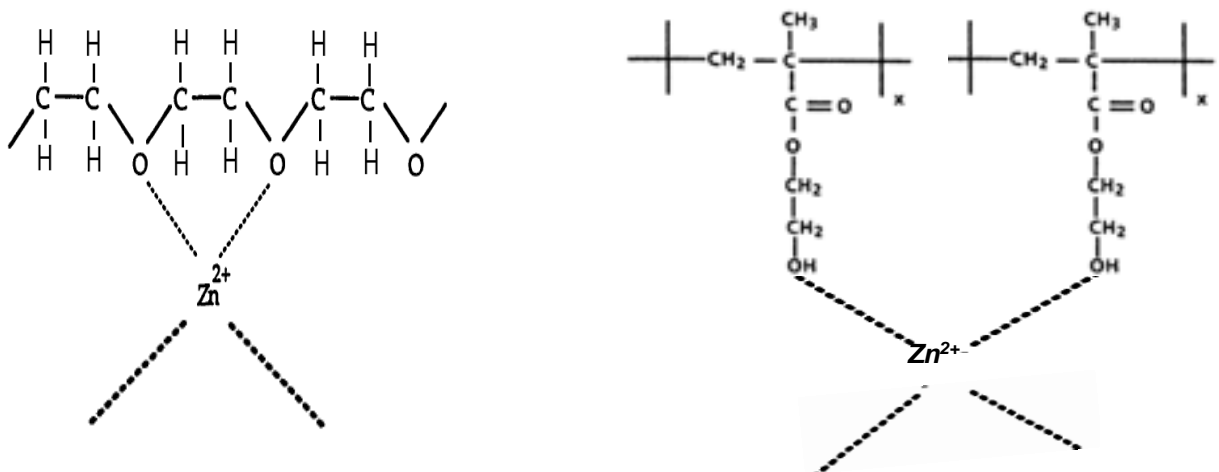
3. Модел на вграждане на ПЧ в металната матрица. Влияние на ПЧ върху електрохимичните процеси в електролита

Интерес представляват процесите, които настъпват в обема на електролит, съдържащ незаредени полимерни частици „ядро-обвивка” от мицелен тип. При тях обвивката не е с плътна структура (Фиг. 3,в и фигури 6-9) и в нея са налице празни/свободни вътрешни пространства (обеми) между отделните хидрофилни вериги.

Според Т.W. Jelinek основната част от цинковите йони в слабокиселите електролити е в хидратирано състояние - $Zn^{2+} \cdot nH_2O$ [14]. Тези йони имат малък размер – около 0,15 nm (йонен радиус 0,074 nm). Тъй като диаметърът на водната молекула е 0,28 nm [240], то се допуска, че хидратната обвивка е дебела около 1 nm (т.е. около три водни слоя) и целият хидратиран цинков йон следователно има размер около 1,15 nm.

Освен чисто физическо придвижване на хидратираните цинкови йони, в електролита е възможно да протичат допълнителни процеси като например обмен на водните молекули от хидратната обвивка на цинковите йони и водните молекули от разтвора. Този обмен протича със скорост от порядъка на 10^7 sek^{-1} [241]. При това трябва да се има предвид, че връзката между хидратната обвивка и самия йон е слаба.

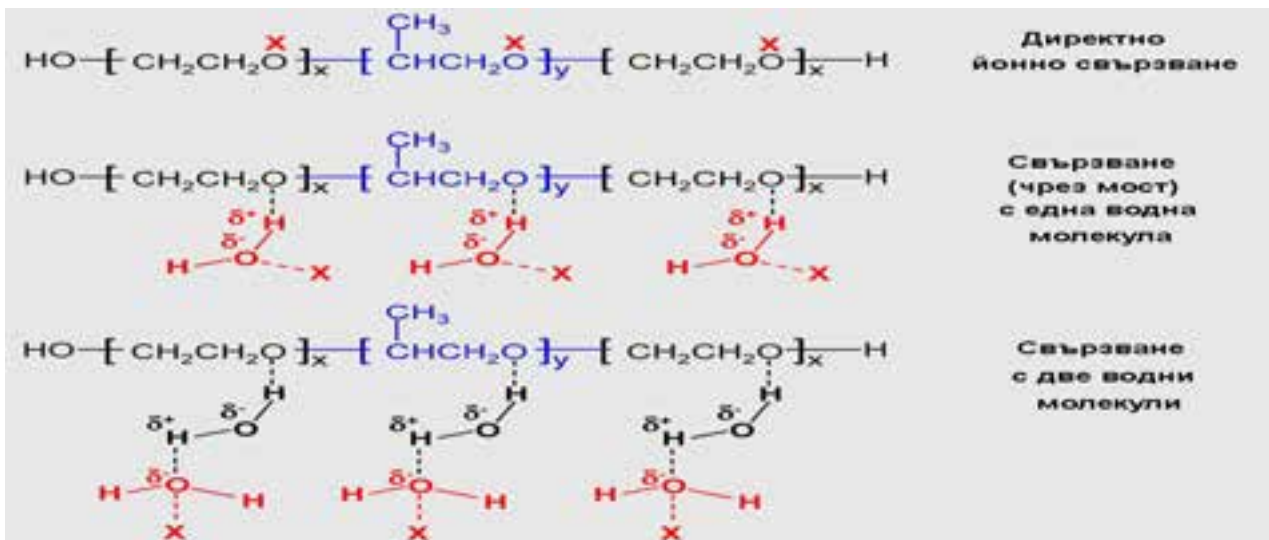
Една част от хидратираните Zn йони може да навлезе между хидрофилните сегменти на мицела (полимерните вериги на самата частица, които пространствено са разположени около хидрофобното ядро – Фигури 3,в и 6 - 9).



Фигура 10. Взаимодействие на цинка с ПЧ чрез координационна връзка:
I - за частици тип А, В, D; II - за частици С

От друга страна е известно, че цинкът има свойството да образува комплексни съединения с координационно число най-често 4 – Фигура 10 [242,243]. Може да се предположи, че някои хидратирани цинкови йони в подходяща позиция в близост до кислороден атом или ОН-групите от самата полимерна верига на ПЧ могат да *формират координационни връзки* [242-244]. Според същите автори полиетиленоксидът проявява афинитет към положително заредени метални йони (каквото е цинковият).

Според Lutter [245] хидратирането на някои катиони има ключова роля за взаимодействието между тях и полимера. Катионите могат да взаимодействат с полимера по три начина: директно свързване с кислорода от полимера, споделяне на една молекула вода с полимера в хидратационния слой; взаимодействие с полимера чрез две водни молекули. Свързването на двувалентни катиони с полимера може да създаде мост между две полимерни вериги. Катионите могат да поляризират водните молекули, които са свързани посредством водородни връзки с кислорода в полимера (Фигура 11). Този механизъм в допълнение приема, че като цяло водородните връзки между водата и кислорода в полимерните вериги отслабват.

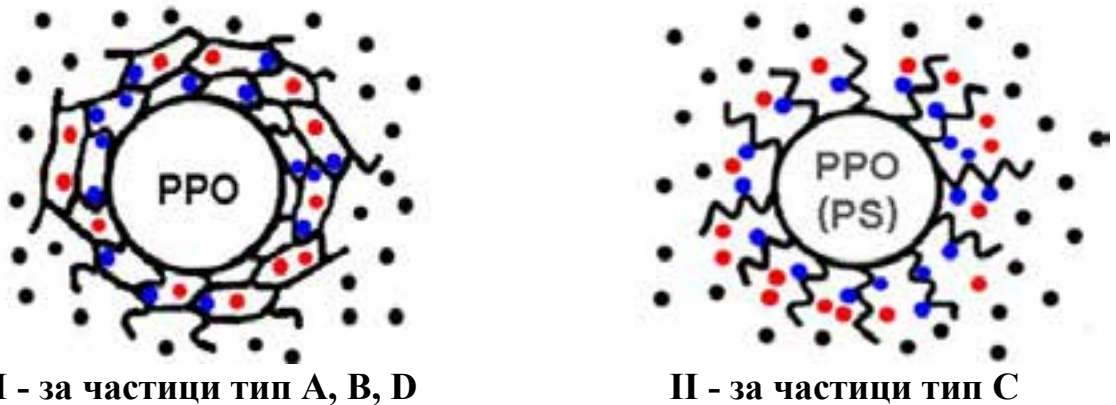


Фигура 11. Възможни варианти за допълнителни взаимодействия в електролита между цинковите йони и полимера [245]

Друга част на *цинковите йони* (най-вероятно хидратирани) биха се локализирали около хидрофилната обвивка на частиците, без да взаимодействат с нея – т.н. *йонен облак*. В резултат на гореописаните възможни взаимодействия ще се появи цинково-полимерен агрегат – ЦПА, което схематично е показано на Фигура 12 (I,II).

При свързване на електрическата верига и пропускане на ток в електролита цинковите йони (независимо дали се намират вътре в хидрофилната част на мицела или под формата на хидратирани йони по границата на ПЧ с електролита) ще се насочат посредством миграция към катода, като при това ще задвижат и новосформирания агрегат – ЦПА - в

същата посока. На повърхността на катода цинковите йони ще започнат да се отелектризирват и ще се отлагат, формирайки постепенно нарастващ метален слой / покритие, включващ в себе си полимерните частици.



Фигура 12. Възможни взаимодействия на Zn-йони от електролита и появата на ЦПА

**Zn²⁺ - координирани йони; Zn²⁺ - вмъкнати йони в обвивката на ПЧ;
Zn²⁺ - слой от хидратирани йони**

Възможно е влияние и на някои други йони с положителен или отрицателен заряд, както и на самите добавки. Положителни заряди имат още водородните и амониевите йони, а с отрицателен заряд са сулфатните и хлоридните йони. При електролиза последните два вида ще се насочат към анода, поради което няма да бъдат разглеждани. Насочването на водородните йони към катода ще доведе до тяхното отелектризиране и съответно отделянето им под формата на неголямо количество газ поради високото свръхнапрежение на отделянето му върху цинка. Амониевите йони в електролита са в малко количество, но съществува вероятност за образуване на комплекс с цинка.

Освен гореописаните взаимодействия трябва да се има предвид и влиянието на двете използвани добавки (омокряща и блясъкообразуваща), които не пречат на навлизането на цинковите йони и формирането на ЦПА и подпомагат процеса на образуването на композитното покритие.

Guglielmi, Fransaer, Hovestad, Walsh, Celis, Roos и Buelens и други разработват различни теории и модели на вграждане на инертни частици, които са **неорганични, не са от мицелен тип и са с микроразмери**. Въз основа на някои техни представи и на по-гореизброеното, може да бъдат предложени следните етапи на процеса на вграждане на инертни полимерни частици **“ядро-обвивкаи”** - **мицели** в метална матрица (Фигура 13):

1. Образуване на зареден ЦПА в резултат на: вмъкнатите цинкови йони, възникнали координационни връзки на цинка в обвивката на частицата и формиране на йонен облак около частицата

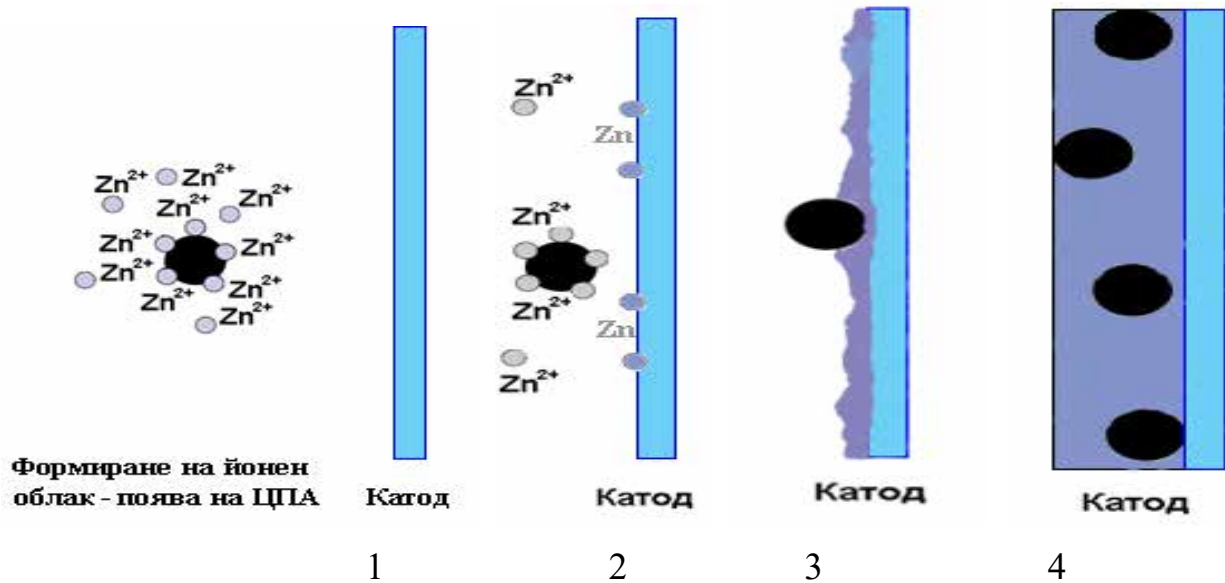
2. Конвективен пренос на ЦПА към електродната повърхност;

Масов транспорт на ЦПА през дифузионния слой;

Миграция на ЦПА в резултат от потенциалния градиент през ДЕС;

3. Адсорбция на ЦПА върху катода, редукция на цинковите йони от ЦПА (едновременно с индивидуалните цинкови йони)

4. Физическо вграждане на полимерната частица и получаване на композитното покритие.

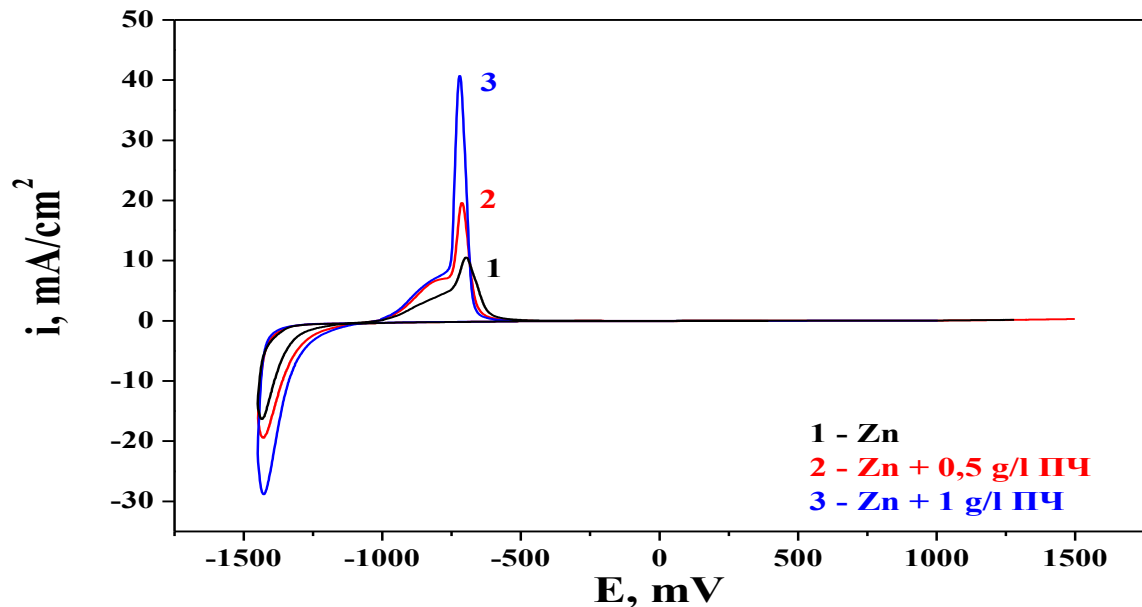


Фиг. 13. Модел на получаване на цинково композитно покритие върху катода

Известна представа за влиянието на ЦПА върху хода на катодните и анодните процеси може да се получи с помощта на метода на цикличните волтаперометрични криви. На Фиг. 14 са показани анодните и катодни потенциодинамични криви за обикновен и за композитен цинк. От фигурата може да се заключи, че добавянето на ПЧ към електролитната вана не води до свръхполяризация или деполяризация на катодния процес, който започва практически при един и същ потенциал. Това означава, че ПЧ не блокират повърхността на електрода, а напротив – позволяват нормалното протичане на процеса на отлагане. От тук би могло да се заключи, че самата частица, първоначално инертна по своя характер, в резултат на образуването на ЦПА реално е получила определен заряд. В противен случай поради чисто физически и геометрични фактори инертните ПЧ в близост до катода биха покрили, т.е. блокирали част от неговата повърхност, което би резултатирало в свръхполяризация на процеса. В допълнение, от фигурата се вижда още, че катодните процеси на отлагане на покритието и за двете използвани концентрации са по-интензивни

Присъствието на ПЧ води до по-интензивен катоден процес и не затормозява процеса на електроотлагането, като води до деполяризация на процеса на отлагане върху собствена подложка, т.е. след точката на обръщане на потенциала в катодната зона (-1450 mV). Следователно може да се предположи, че причината за по-високите токове в катодната зона се дължат най-вероятно на факта, че при отлагането на композитните покрития за единица

време се заема на по-голяма повърхност при отлагането на ЦПА в сравнение с цинковите йони.

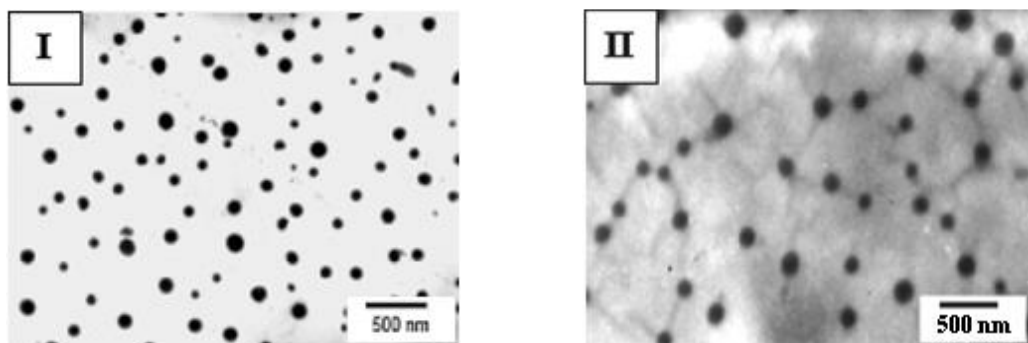


Фигура 14. СВА криви на обикновено цинково (1) и композитни цинкови покрития (2,3)

Анодните пикове на разтваряне на композитните покрития са доста високи (съответно 2 и 4 пъти) в сравнение с регистрираните при обикновения цинк (крива 1 и криви 2 и 3), което качествено корелира с техния ход от катодната част.

V. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

1. Форма и големина на ПЧ в дестилирана вода и в електролита за поцинковане.

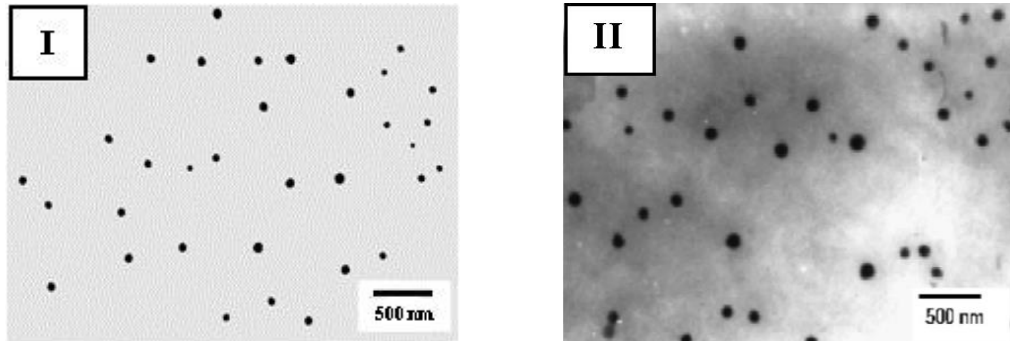


Фигура 17. TEM – разпределение и размер на частици тип „А” (I - от дестилирана вода; II - от електролит)

На Фигура 17 са показани формата и големината на полимерните частици тип „А” в дестилирана вода (ДВ) и в електролита за поцинковане. Вижда се, че ПЧ имат сферична форма. Размерите им, когато са изсушени от ДВ, са средно

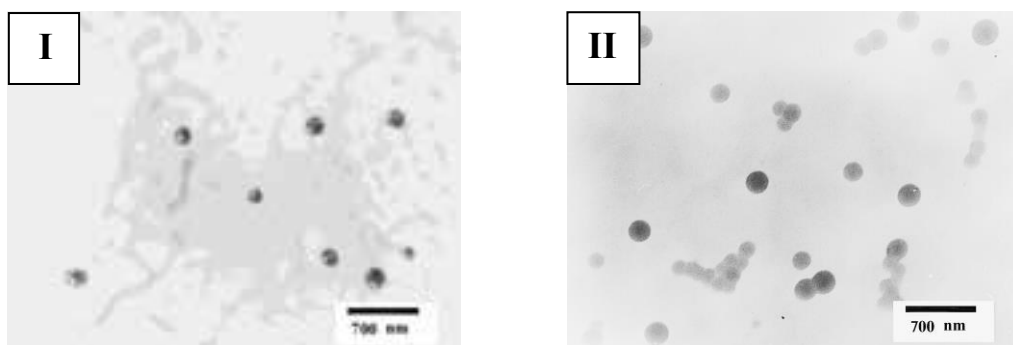
от порядъка на 50 – 150 nm, като има известни количества с по-малък или по-голям размер. В пробата, взета от цинковия електролит, ПЧ са с увеличен размер и една част от тях достигат до около 200 nm.

На Фигура 18 са показани формата и големината на полимерните частици тип „В” в проби, взети от ДВ и от цинков електролит. И при тях формата е сферична, като се наблюдават по-малки размери в дестилираната вода (35 – 50 nm) и по-големи (до около 100 nm) в електролита за поцинковане.



**Фигура 18. TEM – разпределение и размер на частици тип „В”
(I - от дестилирана вода; II - от електролит)**

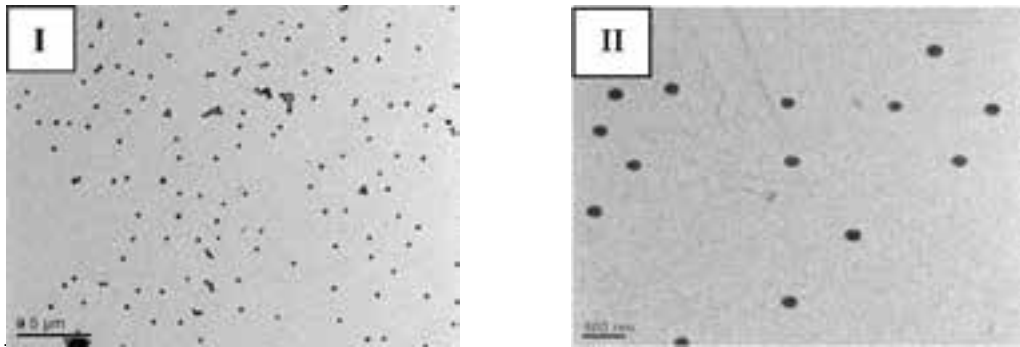
Изследванията с TEM, проведени за частици тип „С”, са представени на Фигура 19. Тяхната форма също е сферична, но за разлика от предходните два вида ПЧ тук големините им в ДВ и в електролита за поцинковане не се различават съществено. Например, в ДВ средният им размер е в интервала 150 – 250 nm, докато в електролита за поцинковане някои от тях достигат до размери около 250 – 300 nm.



**Фигура 19. TEM – разпределение и размер на частици тип „С”
(I - от дестилирана вода; II - от електролит)**

Във водна среда частиците тип „D”, получени от диблоков съполимер, имат сферична форма и са с почти еднакви размери от порядъка на около 40 - 45 нанометра - Фигура 20. В електролита за поцинковане те нарастват слабо до около 45 - 50 nm, т.е. при тези ПЧ големините им в дестилирана вода и в електролита за поцинковане са близки.

Представените резултати могат да бъдат допълнително обяснени като се имат предвид някои особености, свързани с природата на самите частици и поведението им в дестилирана вода и в електролит, съдържащ цинкови йони.

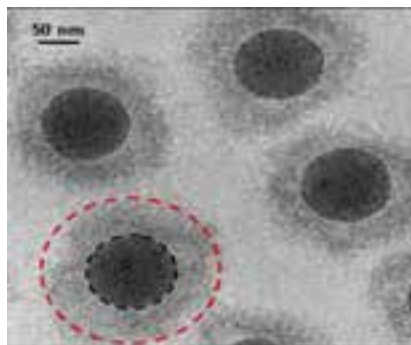


Фигура 20. TEM – разпределение и размер на частици тип „D” (I - от дестилирана вода; II - от електролит)

Тъй като обвивката на частиците не е плътна, то не може да се каже с голяма точност какъв е размера им, за разлика например от метода на динамичното светоразсейване, който дава достатъчно точно разпределението на частиците по големина [229-231].

В практиката този проблем с по-голяма сигурност може да се разреши с помощта на изследване по метода CRYO-TEM, при който пробата се замразява и след това се гледа. Това позволява по-ясно да се види обвивката на ПЧ и по-прецизно може да се съди за големина на частиците. Подобен пример, взет по литературни данни, е представен на Фигура 21 – [247].

Когато се изследват стабилизирани полимерни мицели, където е налице съответно омрежване на ядрото, на обвивката или и на двете, се получава известно уплътняване на образа. Освен това трябва да се има предвид, че цинковите метални йони, добавките и други йони в електролита също могат да окажат влияние на изображението, и то най-вече на обвивката, при което да се получи по-контрастен образ.



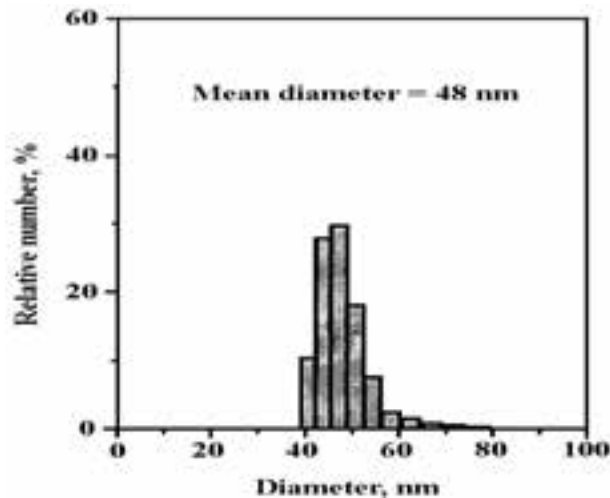
Фигура 21. Изображение на ПЧ по метода CRYO-TEM [247]

Резултатите, получени от DLS за големината на ПЧ в дестилирана вода, дават възможност за определяне на размерите на частиците чрез чрез

хидродинамичен радиус - R_h или хидродинамичен диаметър - D_h (напр. както е за частици В - фиг. 22).

Определени по този метод ПЧ са със следните размери:

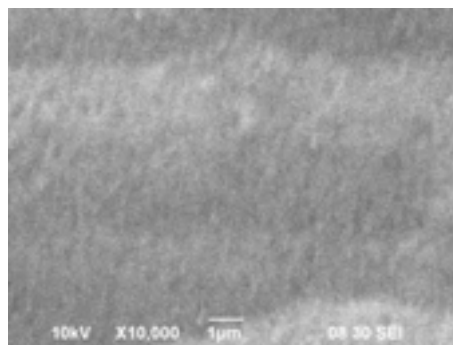
- частици А: $D_h \approx 200$ nm;
- частици В: $D_h \approx 50$ nm;
- частици С: $R_h \approx 175$ nm; $D_h \approx 350$ nm;
- частици D: $R_h \approx 35$ nm; $D_h \approx 70$ nm.



Фиг. 22. Разпределение на частиците “В” по размер при 25 °С (ДВ) [231]

2. Морфология на композитните цинкови покрития с вградени ПЧ - изследвания със SEM

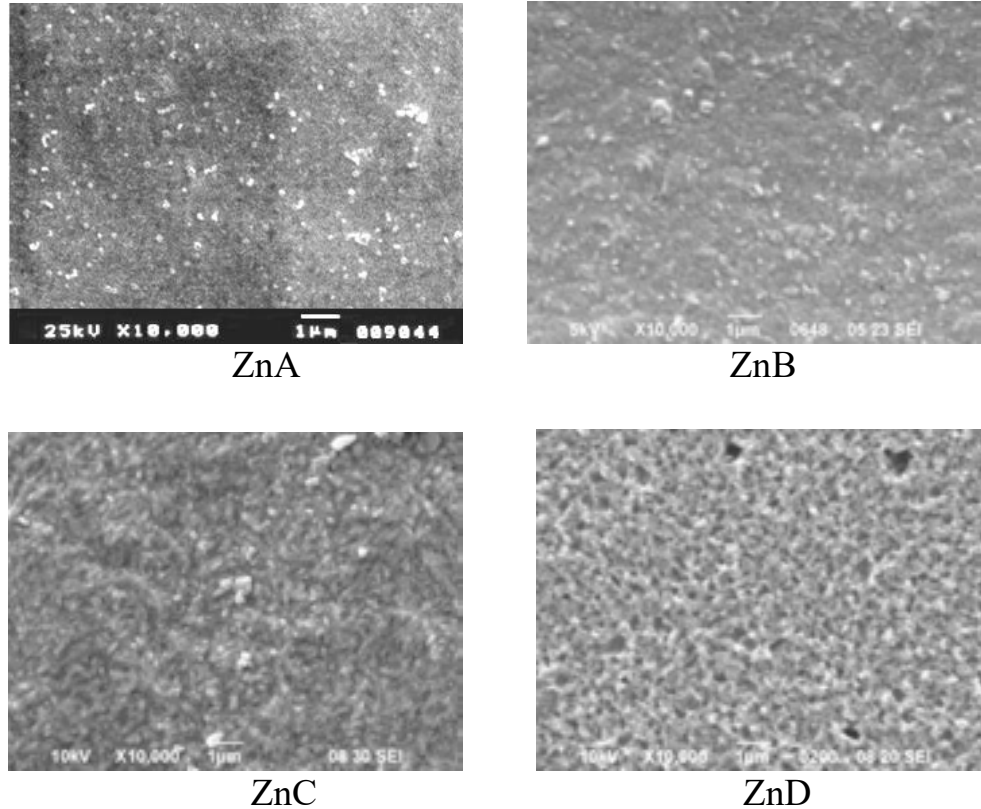
На Фигура 25 е показано обикновено цинково покритие. Вижда се, че повърхността е относително гладка и равномерна, като се състои от фини кристалити. Липсват пукнатини и други дефекти. За разлика от цинковото покритие композитните са със значително променена морфология – Фигура 26.



Фигура 25. Повърхностна морфология на цинково покритие

Вижда се, че по повърхността им има голям брой бели частици със сферична форма. Това на практика са полимерните частици, които са вградени в металната матрица на цинка, като част от тях са напълно покрити от метала. Присъствието им в матрицата променя както морфологията, така и физико-механичните свойства на покритията, като може да се предположи, че твърдостта на последните намалява.

В общи линии ПЧ са равномерно разпределени по повърхността и при четирите вида покрития, което предполага подобно разпределение и в тяхната дълбочина. Повърхността при всички получени композити изглежда по-груба в сравнение с тази при обикновения цинк поради това, че част от полимерните частици в известна степен променят гладкостта на релефа.



Фигура. 26. Повърхностна морфология на цинкови композитни покрития с частици съответно от типа А, В, С, D – ZnA, ZnB, ZnC, ZnD

От снимките може да се констатира още, че са налице отделни зони с ПЧ, където последните изглеждат по-големи като размер в сравнение с големината им в електролита. Това може да се дължи на евентуална агломерация на няколко ЦПА при отлагането им върху повърхността на катода.

От друга страна, трябва да се има предвид, че в ЦПА се съдържат цинкови зони, съставени от отелектризиран цинкови йони (т.е цинкови атоми) по време на самото отлагане на агрегатите. На въздух тези цинкови зони биха се окислили и в резултат на това ще се промени обема им, което ще се отрази и на обема на частиците. Например, обемът на елементарната клетка на цинка е $V = 30,43 (10^6 \text{ pm}^3)$, а на ZnO – $47,63 (10^6 \text{ pm}^3)$ [251].

4. Корозионна устойчивост и защитна способност на цинкови композитни покрития с полимерни частици

4.1. Потенциодинамични изследвания

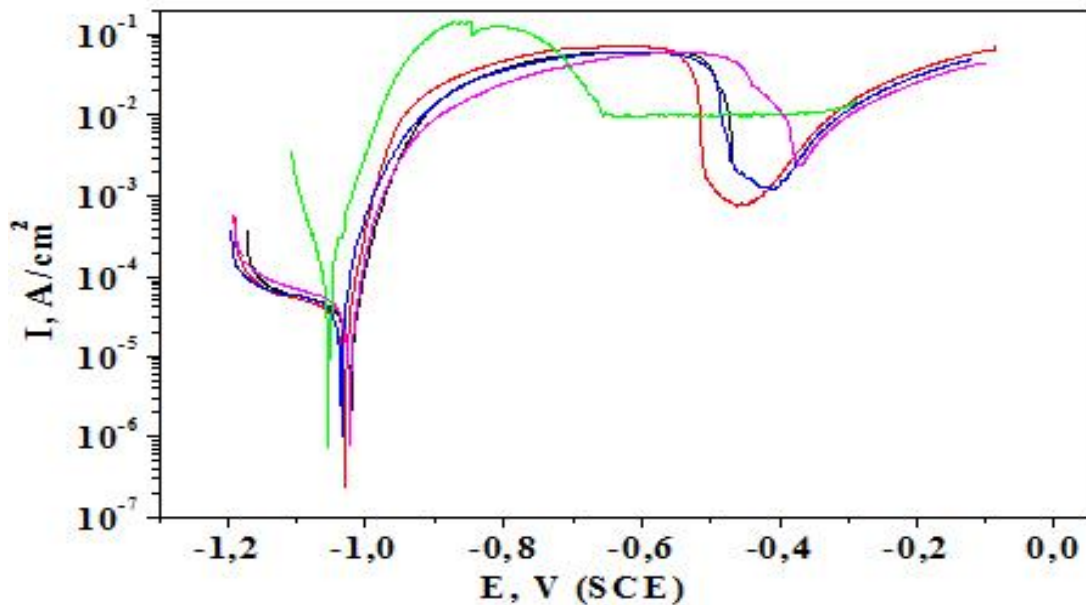
На Фигура 29 са показани потенциодинамичните криви за електроотложени покрития от цинк и композитен цинк с четири различни типа частици в моделна корозионна среда на 5% NaCl. Наблюдаваните различия в

хода и разположението на отделните криви са функция на различния размер на частиците и на състава им.

По време на провеждането на експериментите е осъществяван непрекъснат визуален контрол по отношение на анодната част на кривите с оглед да бъде регистриран приблизително момента на пълно разтваряне на покритието. Все пак е логично да се допусне, че известна част от анодната крива е снета в условията на едновременното наличие на покритие и на новопоявили се корозионни продукти.

Зоната на максимално анодно разтваряне при покритието ZnC е разположена при по-високи плътности на тока в сравнение с всички останали образци, а освен това е доста по-стръмна и по-къса (в интервала между около -870 и -770 mV). При този образец се наблюдава обаче появата на един относително дълъг участък в анодната зона (между -650 и -300 mV), където стойността на плътността на анодния ток остава почти постоянна независимо от промяната в стойността на потенциала.

При всички останали образци (включително цинковия) зоната на максимално анодно разтваряне е доста разширена – от около -870 до около -520 mV. В случая на ZnD тя достига дори до -450 mV.



Фигура 29. Потенциодинамични криви на цинк и цинкови композитни покрития: 1 – Zn; 2 – ZnA; 3 – ZnB; 4 – ZnC; 5 – ZnD

Стойностите на корозионните потенциали и на плътността на корозионните токове за съответните покрития са както следва:

	<u>$E_{corr}, \text{ mV}$</u>	<u>$I_{corr}, \text{ A.cm}^{-2}$</u>
Zn	-1030	$3,5 \cdot 10^{-5}$
ZnA	-1035	$3,2 \cdot 10^{-5}$
ZnB	-1036	$3,2 \cdot 10^{-5}$
ZnC	-1055	$1,2 \cdot 10^{-4}$
ZnD	-1032	$4,2 \cdot 10^{-5}$

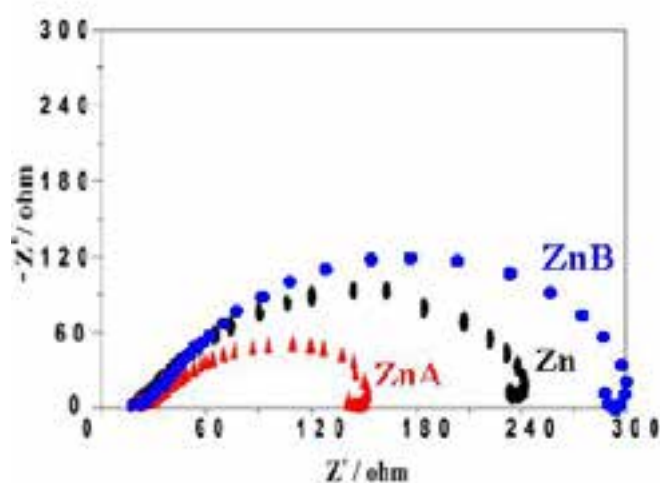
По отношение на дължината на анодната крива, която дава представа доколко дадено покритие е устойчиво в условията на външна анодна поляризация, може да се регистрира, че най-къса е кривата за обикновения цинк – покритието се разтваря напълно при стойности на потенциала около -470 mV . Композитното покритие ZnC се разтваря напълно при потенциали около -270 mV . Останалите три композитни цинкови покрития ZnA, ZnB и ZnD се разтварят при около -100 mV .

При оценката на всички тези стойности обаче трябва да се има предвид, че в анодната зона обикновено настъпва момент, при който на определени участъци покритието е разрушено, на други не е, а на трети се появяват участъци с корозионни продукти. Следователно възниква т.н. смесена повърхност и съответно – смесен аноден ток. Тук е важен и фактът доколко ПЧ (по-точно каква част от тях) остават включени в слоя корозионни продукти и доколко стабилно остава това включване. При образеца ZnA се наблюдава поява на къса псевдопасивна зона при потенциали около -450 mV , след което започва ускорено разтваряне на стоманената подложка. Подобно е поведението на ZnB, но тук има известна разлика по отношение на стойностите по потенциал и ток. При покритието ZnD има леко забавяне в хода на анодния процес до -500 mV . Последното демонстрира и най-дълга зона на максимално анодно разтваряне в сравнение с покритията ZnA и ZnB, което означава че то е най-устойчиво в условията на външна поляризация.

От представените данни може най-общо да се направи извода, че в условията на външна поляризация най-устойчиво защитно поведение показват композитните покрития ZnB и ZnD, които като цяло имат по-добри характеристики по отношение на стоманената подложка в сравнение с обикновения цинк и композитните покрития ZnA и ZnC.

4.2. Електрохимичен импеданс

Резултатите за композитните покрития ZnA и ZnB, както и за обикновен цинк, получени по метода на електрохимичния импеданс след 24 ч престой в моделната среда, са представени на Фигура 30.



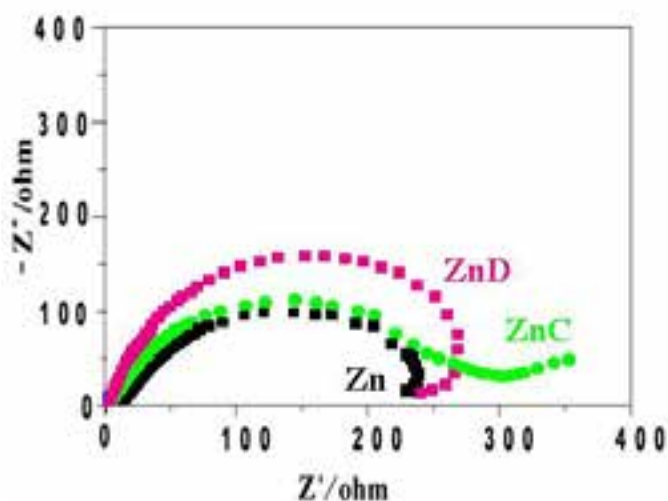
Фигура 30. Резултати получени по метода EIS за обикновен цинк и цинкови композитни покрития ZnA и ZnB.

От фигурата се констатира, че най-добри общи показатели – поляризационно съпротивление (по оста X) и общ магнитут (по оста Y) – притежава покритието ZnB, т.е. то е най-устойчиво в тази среда за съответните условия. По-лоши показатели (с около 20%) демонстрира цинкът, а най-неустойчиво е композитното покритие ZnA (стойността на R_p , отчетено по оста X, е почти наполовина по-малка от тази на другото композитно покритие и е по-ниско от това на обикновения цинк).

От показаните резултати за тези три вида образци може да се заключи, че по отношение на данните, получени по метода на потенциодинамичните криви и електрохимичния импеданс има качествено съвпадение, т.е. композитното покритие ZnB демонстрира най-добра корозионна устойчивост и по двата метода – по-дълга анодна зона на максимално разтваряне и по-висока стойност на поляризационното съпротивление.

Вероятната причина за тези резултати би трябвало да се търси в различните начини за стабилизиране и в различния размер на на ПЧ. Частиците тип “А” имат стабилизирано ядро, но тяхната корона има по-дифузен характер и позволява по-лесното навлизане на хлорните йони при корозионното третиране, т.е. при тяхното вграждане в металната матрица покритието става „по-пропускливо” в тези зони за корозионните активатори.

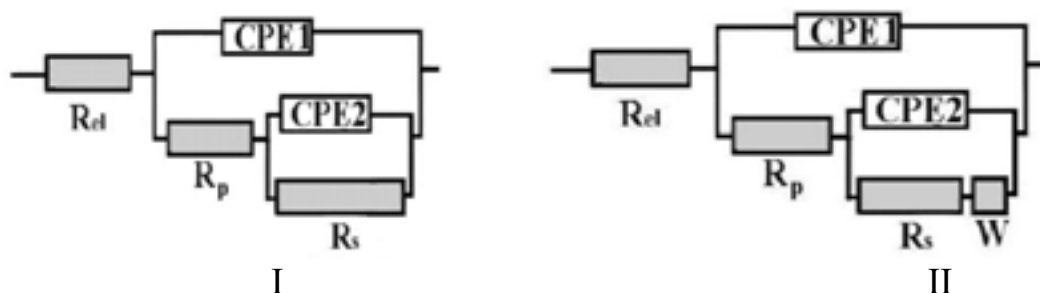
За разлика от тях, частиците тип ” В” имат стабилизирано ядро и корона, което ги прави „по-плътни” и в известна степен затруднява проникването на хлорните йони в зоните на покритието, където ПЧ присъстват и съответно и развитието на корозионния процес. И при трите покрития се образува слой от корозионни продукти, като в случая на композитните такива слой е смесен – съдържа както цинкови продукти на корозия (основно цинков хидроксихлорид - $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ - ЦХХ), така и ПЧ или части от тях.



Фигура 31. Резултати получени по метода EIS за обикновен цинк и цинкови композитни покрития ZnC и ZnD

На Фигура 31 са показани резултатите от импедансните измервания за цинк и композитните цинкови покрития с частици тип “С” и тип “D” след 24 часа престой в моделната среда. Вижда се, че покритията ZnC и ZnD демонстрират по-високи стойности за поляризационното съпротивление в сравнение с обикновеното цинково такова, т.е. и тук се наблюдава качествено съвпадение с резултатите от потенциодинамичните криви. При ZnC се наблюдава едно удължаване на хода на импедансната зависимост, което е характерно за случаите, когато процесът е свързан с поява на дифузия. Обикновено това се отчита в еквивалентните кръгове с елемента на Warburg. Наличието на дифузия е белег за започнал процес на разтваряне на защитен филм, т.е. може да се приеме, че въпреки относително високата стойност на R_p бариерните качества на покритието са влошени. В този смисъл композитното покритие ZnC може да бъде определено като по-неустойчиво от ZnB и ZnD. Тези резултати също корелират качествено с данните от потенциодинамичната поляризация.

В настоящото изследване са използвани две еквивалентни схеми (Фигура 32 I,II), включващи по две времеконстанти, които са в серия със съпротивлението на електролита R_{el} . Представената еквивалентна схема на Фиг. 32 I е използвана при импедансните изследвания за случаите на обикновен цинк и композитните покрития ZnA, ZnB и ZnD. Първата времеконстанта ($R_p.CPE1$) е свързана с електрохимичната реакция, а втората ($R_s.CPE2$) – със свойствата и състоянието на повърхността (включително наличие или липса на корозионни продукти).



Фиг. 32. Еквивалентни схеми, използвани при изследванията с EIS

Времеконстантата CPE (constant phase element) се прилага обикновено когато системата е нехомогенна и се отнася до геометрията на повърхността. Стойността на CPE намалява с увеличаването на повърхностната нехомогенност.

Демонстрираната на Фиг. 32 II еквивалентна схема се отнася за случая на композитно покритие ZnC. Тук в серия е добавен елемента на Warburg (W), който е характерен за случаите, когато се наблюдава дифузионен процес.

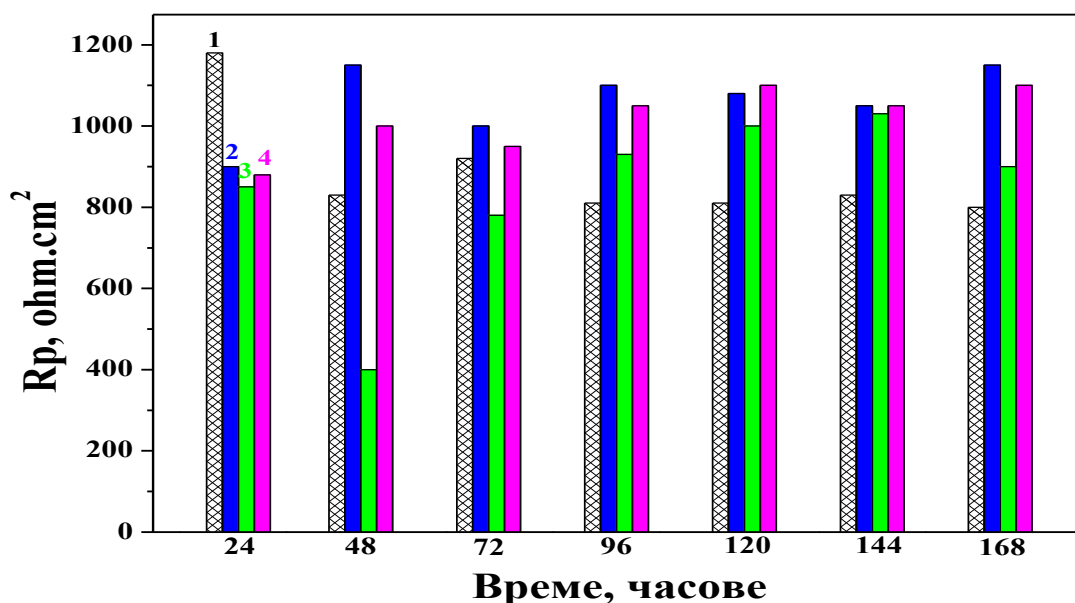
От получените резултати може да се направи извода, че най-добра защитна способност по този метод показват композитните покрития ZnB и ZnD. Качествено близо до тях е композитното покритие ZnC, а най-ниска стойност на R_p (отчетено от импедансната диаграма) се регистрира за композитното покритие ZnA (последното дори отстъпва на обикновения цинк). Въз основа на

получените досега резултати по-нататъшните изследвания са проведени с композитните покрития ZnB, ZnC и ZnD.

4.3. Поляризационно съпротивление

Резултатите, получени по този метод, са показани на Фигура 33. Представени са стойностите на поляризационното съпротивление (R_p , ohm.cm^2), измерени за цинковото и три от композитните покрития след престой в корозионната среда в продължение на 168 часа.

Вижда се, че стойността на R_p за обикновения цинк след първите 24 часа е много висока (около 1180 ohm.cm^2), но след още 24 часа престой в моделната среда рязко намалява. След това стойността на този показател се колебае като леко нараства и намалява в интервала между 800 и 900 ohm.cm^2 , а към края на тестовия период се стабилизира на около 800 ohm.cm^2 .



Фигура 33. Стойности на R_p на цинк и цинкови композитни покрития:
1 – Zn; 2 – ZnB; 3 – ZnC; 4 – ZnD

Причината за това поведение е, че в тази среда цинкът след известен кратък период започва да се разтваря ускорено, което резултира в намаляване на стойността на R_p . В резултат на това ускорено разтваряване върху цинка започват да се образуват негови продукти на корозия, които се отличават с ниско произведение на разтворимост от порядъка на 10^{-14} , предимно цинков хидроксихлорид - $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ЦХХ). Последният започва да се натрупва на повърхността и забавя корозията на метала, тъй като оказва бариерен ефект върху проникването на хлорните йони в дълбочина.

При композитното покритие ZnB стойността на R_p отначало е по-ниска от тази на цинка, но след 24 часа престой нараства до около 1150 ohm.cm^2 . За целия период на изпитване R_p на този образец се колебае в границите между $1150 - 1000 \text{ ohm.cm}^2$. Вероятната причина за това поведение е, че се образува смесен филм от $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и полимерни частици, който частично блокира

повърхността и скоростта на разтваряне намалява. Стабилизиране на стойността на поляризационното съпротивление настъпва когато този филм покрие почти цялата повърхност (или поне значителна част от нея). След 144 часа стойността на R_p за този композит е около 1150 ohm.cm^2 и е най-висока в сравнение с останалите образци.

При композитното покритие ZnC стойността на R_p е най-ниска през първите три дни в сравнение с останалите покрития, но след това нараства и след 120 часа се стабилизира на около 1150 ohm.cm^2 , чиято стойност е почти идентична с тази при покритието ZnB. След този период обаче стойността на R_p тук намалява до около 900 ohm.cm^2 . Причината за подобен резултат трябва да се търси във формирането на продукти на корозия и техния бариерен ефект. Тъй като в този случай ПЧ са доста големи по размери, то може да се предположи, че количеството на цинка в самото покритие е по-малко и освен това има вероятност за по-лесното отделяне на ПЧ от металната матрица, особено в зоните близо до повърхността.

При композитното покритие ZnD се регистрира една относително равномерна тенденция на нарастване на стойностите на R_p , като в края на изпитвателния период тя е много близка до тази на композитното покритие ZnB – около 1100 ohm.cm^2 . Може да се предположи, че тези резултати донякъде се дължат и на размера на ПЧ, които за ZnB и ZnD са по-малки от тези за ZnC.

Въз основа на тези измервания и получените резултати по-нататъшните измервания на защитните характеристики на цинковите композитни покрития се осъществяваха само по отношение на образците ZnB и ZnD.

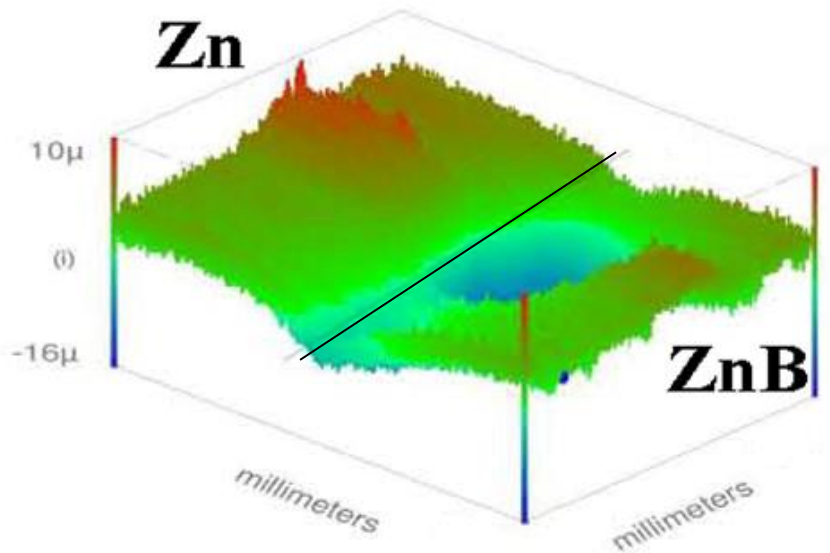
4.4. Сканираща вибрационно-електродна техника (SVET)

Резултатите, получени по този метод за обикновеното цинково и композитното покритие ZnB са представени на Фигура 34. Както вече бе описано, тази техника позволява получаването на детайлна информация относно локализацията и развитието на корозионните процеси върху повърхността, която не може да бъде получена по други методи. Тук с помощта на специално разработен детектор се осъществява последователно сканиране на образците, като се регистрират плътностите на тока върху катодните и анодни участъци при третиране в подбраната моделна среда. Това позволява практически веднага да се определят потенциално опасните зони, където може да се очаква развитие на корозионен процес.

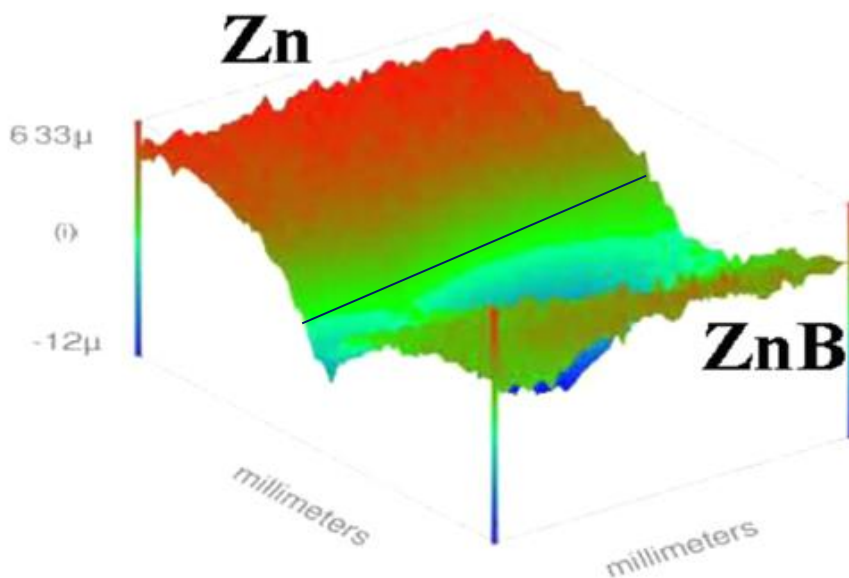
Зоните, оцветени в червено индикират наличие на висок аноден ток на разтваряне, т.е. това са потенциално опасни (рискови) участъци, където може да се очаква възникване на корозионни поражения. Оцветените в синьо зони показват наличието на катоден ток. Има и зони със зелен цвят, където също протичат анодни процеси при по-ниска скорост, което означава, че към момента на измерването са относително безопасни участъци.

От показаното може да се заключи, че цинковото покритие за период от 24 часа започва да кородира в определена зона (т.е. налице е локален корозионен процес), докато при композитния цинк процесът на разтваряне за

този период е значително по-бавен. Максималната стойност на плътността на тока в поразената зона при обикновения цинк е около $7 - 8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.



1



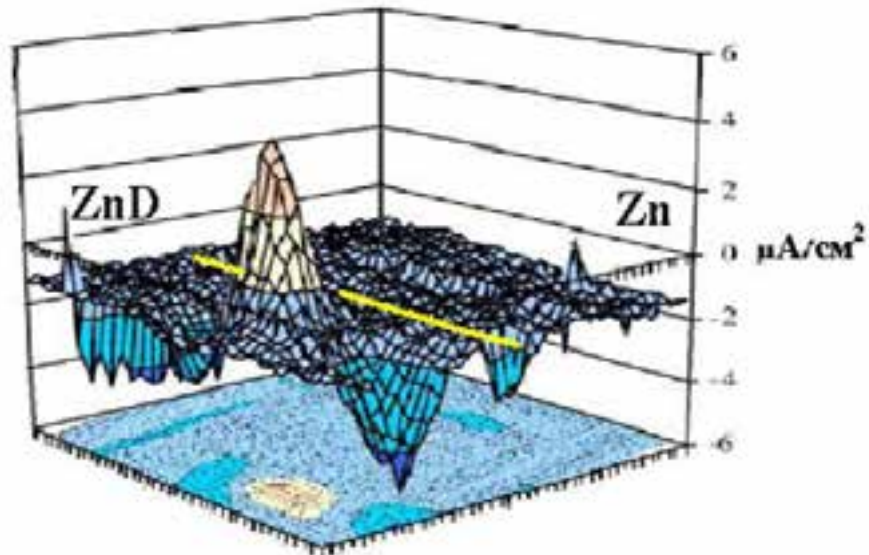
2

**Фигура 34. Резултати по метода SVET за цинк и цинково композитно покритие ZnB след престой в корозионната среда:
1 – след 24 часа; 2 – след 48 часа
(по оста X – площ на образците; по оста Y – плътност на тока, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)**

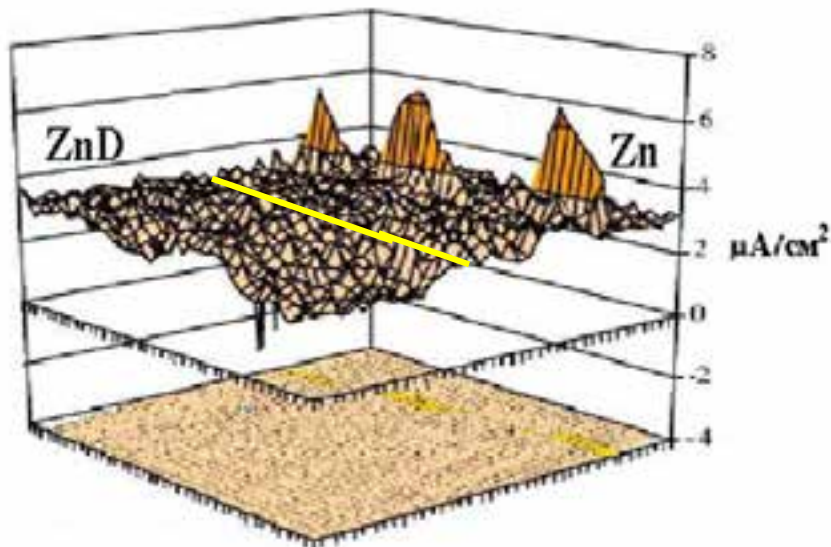
След 48 часа при обикновения цинк се регистрира силно нарастване на площта на кородиращата зона, но регистрираните плътности на тока са пониски. За разлика от този образец, при композитното цинково покритие

процесите на разтваряне са значително по-слаби – протичат при по-ниска анодна плътност на тока и върху по-малка площ.

На Фигура 35 са показани резултатите, получени по този метод за обикновено цинково покритие и композитното покритие ZnD. Вижда се, че след първите 2 часа престой на образците в моделната среда върху ZnD възникват локални зони, където започва активен корозионен процес с максимални стойности до $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. За същия период видимо поражението върху обикновения цинк са доста по-слабо изразени.



1



2

Фигура 35. Резултати по метода SVET за цинк и цинково композитно покритие ZnD след престой в корозионната среда:

1 – след 2 часа; 2 – след 24 часа

(по оста X – площ на образците; по оста Y – плътност на тока, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

След 24 часа обаче картината се променя и се наблюдава затихване на локалните корозионни огнища, като възниква зона с равномерно разпределение на стойността на тока – около $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Това означава, че локалната корозия се е трансформирала в обща. Резултатите по този метод за двата изследвани композитни покрития след около 24 часа качествено съвпадат. При обикновения цинк освен наличието на подобни зони с приблизително същата стойност на тока се наблюдават и участъци, където се развиват процеси при значително по-високи токове – около $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Въз основа на получените по този метод резултати може да се заключи, че композитните покрития ZnB и ZnD като цяло имат сходни защитни характеристики (което се потвърждава и от останалите използвани лабораторни методи). Все пак трябва да се отбележи, че покритието ZnB демонстрира малко по-добри защитни показатели, тъй като етапът на затихване на корозионния процес след 24 часа престой в моделната среда се реализира при по-ниски стойности на тока в сравнение с ZnD.

5. Рентгеноструктурен метод

5.1. Рентгеноструктурен анализ на корозионно нетретирани покрития

Определянето на текстурата на получаваните покрития е важно, тъй като тя има определена връзка с морфологията на повърхността. От друга страна, самата морфология и текстурата имат значение и донякъде влияят върху корозионното поведение.

В Таблица 5 са представени данни за интензитета на някои основни дифракционни линии на нетекстуриран цинк.

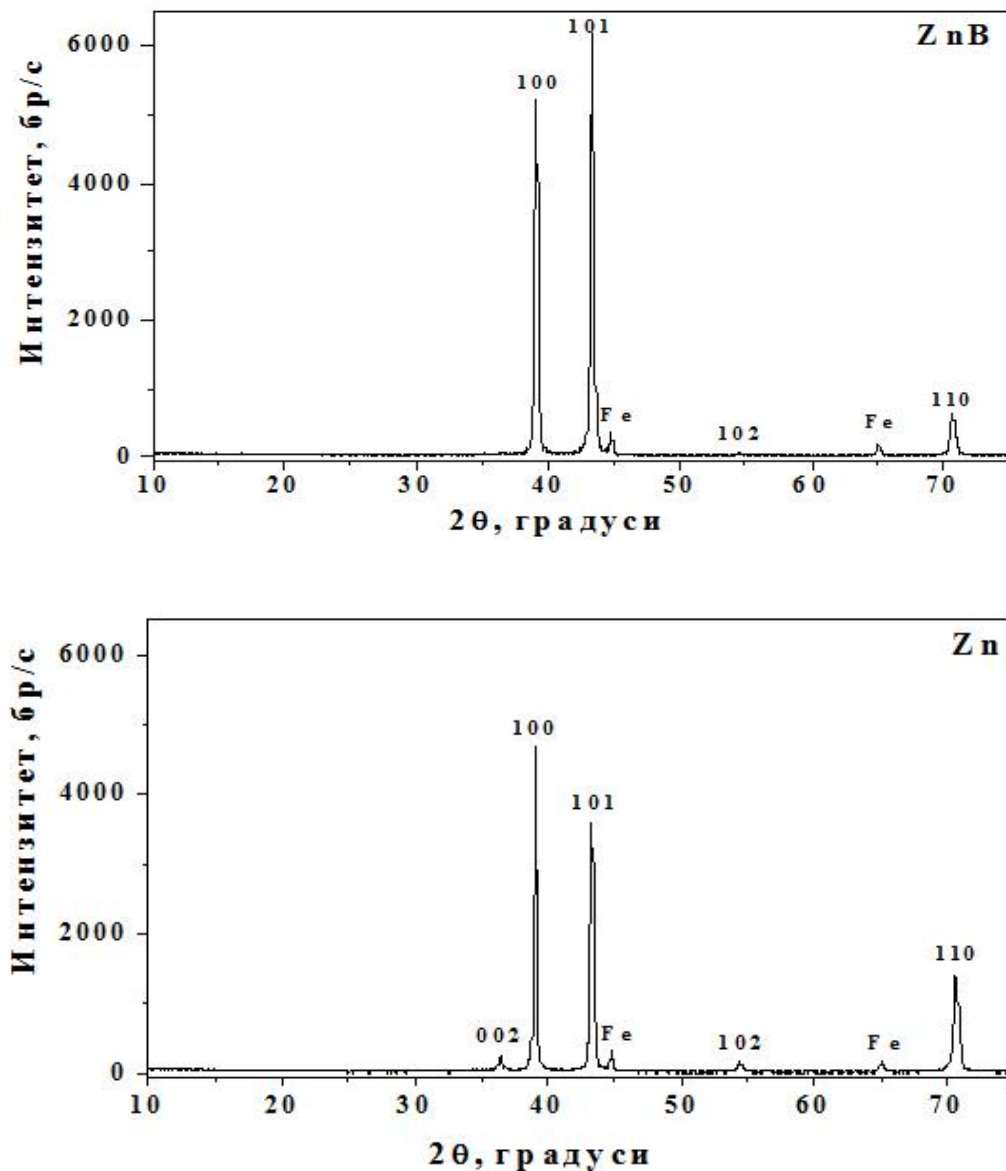
Таблица 5

2 θ , ъгли	Индекс	Интензитет [I]
36,3	001	53
39,0	100	40
43,3	101	100
54,4	102	28
70,1	103	25
70,8	110	21

На Фигура 36 са показани резултатите от рентгеноструктурния анализ на покрития съответно от цинк (долу) и композитно покритие ZnB (горе) с оглед да бъде установено дали и в каква степен присъствието на ПЧ би оказало влияние върху кристалната структура на това покритие.

От фигурата се вижда, че в отсъствие на полимерни частици при цинковото покритие (отложено от базовия електролит с двете добавки AZ1 и AZ2) е налице силно изразена текстура по оста 100, а малко по-слабо от нея - ориентация по оста 110 (за това се съди от отношението на интензитета на най-силната линия 101 и интензитета на линиите 100 и 110).

Присъствието в металната матрица на полимерни частици от типа В в концентрация 0,1 т.% води до известна промяна в интензитета на различните дифракционни линии в сравнение с тези на обикновеното блестящо цинково покритие. Сравняването с интензитета на линиите при неориентиран цинков образец (Таблица 5) показва, че качествено е налице отново текстура по оста 100, но такава по оста 110 не се наблюдава. Това показва, че наличието на тези ПЧ не променя съществено текстурата на образците, но води до промяна в степента на ориентация. По този метод се дава най-обща качествена характеристика. Възможно е в определена степен тази промяна да се отразява и на останалите негови параметри – физико-механични и корозионно-защитни.



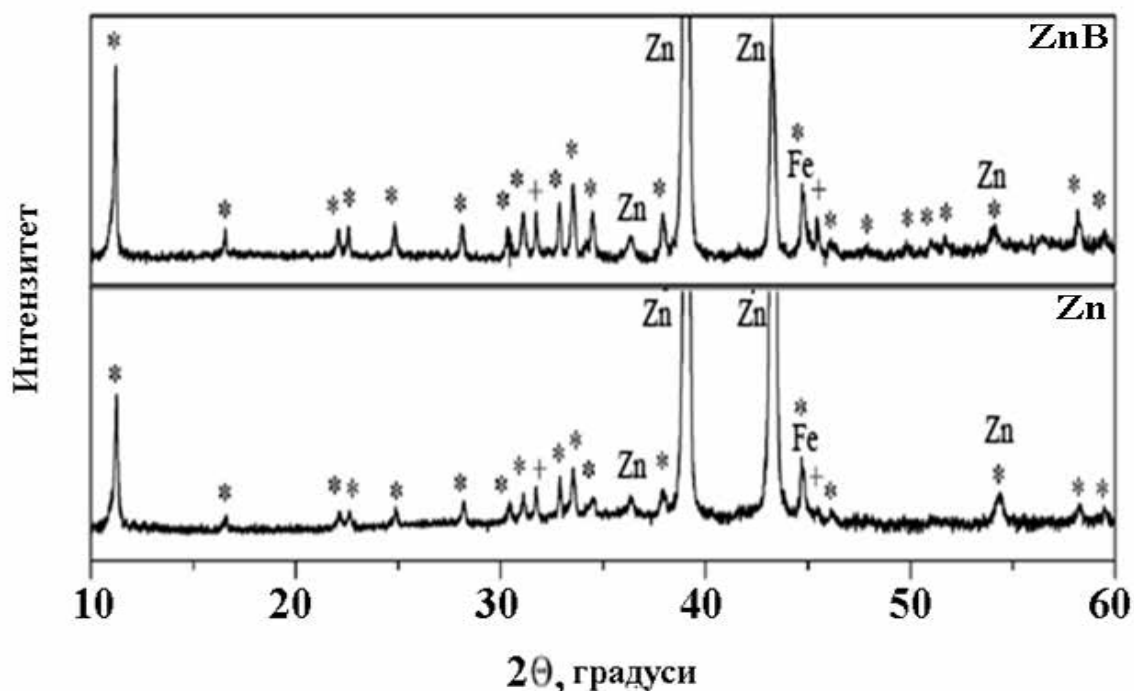
Фигура 36. Рентгеноструктурен анализ на цинково (долу) и цинково композитно покритие (горе)

5.2. Рентгеноструктурен анализ на корозионно третиранни покрития

На Фигура 37 са показани резултатите от рентгеноструктурния анализ на покрития от цинк (долу) и композитното покритие ZnB (горе) след тяхното

третиране / престой в моделна корозионна среда на 5% NaCl в продължение на няколко дни при стайна температура.

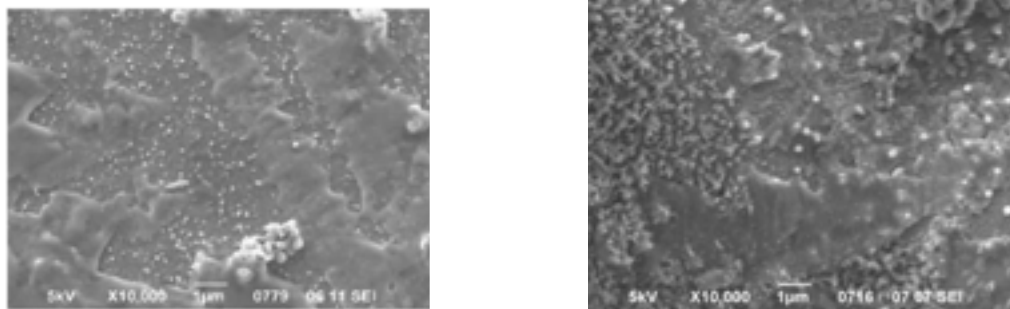
Регистрират се линии на цинка, на желязото и на съединението цинков хидроксихлорид - ЦХХ. Последното, както вече бе споменато, има много ниско производство на растворимост, поради което упражнява допълнителен бариерен ефект и силно затруднява корозията на цинка в среда на NaCl, т.е. проникването на хлорните йони в дълбочина на покритието е затруднено в значителна степен. От сравняването на данните се вижда, че пиковете на $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ при цинка са с по-малка интензивност, което означава, че това новообразувано съединение е в по-малки количества и следователно очакваният защитен ефект ще бъде по-слабо изразен. При композитното покритие пиковете на $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ са доста по-добре изразени и по-интензивни (особено пикът при $2\theta = 11^\circ$, който е най-силен и е характерен за това съединение), което предполага по-добър защитен ефект. Тези данни качествено корелират с резултатите от останалите използвани методи.



6. Морфология на повърхността на корозионно третирани цинкови композитни покрития

Визуална представа за наличието и вида на смесения филм от $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ и ПЧ може да се добие от Фигура 38.

На фигурата е показана морфологията на повърхността на композитни цинкови покрития ZnB и ZnD след третиране в моделна корозионна среда с присъствие на хлорни йони. Вижда се разпределението на ПЧ в металната матрица и започналия процес на разтваряне на самия цинк. Може да се констатира още началния етап на формиране на корозионни продукти на цинка върху част от повърхностите на двата образеца.

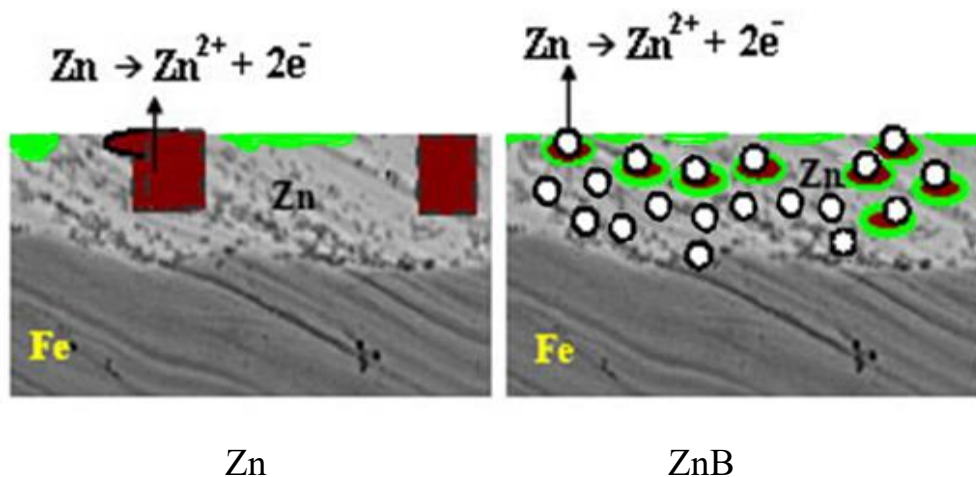


Фигура 38. Повърхностна морфология на корозионно третиранни композитни покрития

Тук трябва да се обърне внимание и на факта, че някои от ПЧ могат да изглеждат с по-голям размер след третиране в корозионната среда. Най-вероятно това се дължи на факта, че самите частици съдържат отделни цинкови зони (отелектризирани цинкови йони от ЦПА по време на процеса на електроотлагане), които също са обект на корозионна атака и ще доведат до появата на ЦХХ. При това трябва да се има предвид, че обемът на елементарната клетка на ЦХХ е $823,39 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, т.е. близо 27 пъти по-голяма от тази на цинка – $30,43 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ [251]. Следователно при композитните покрития, престояли по-продължително време в тази корозионна среда, ПЧ (особено тези близо до повърхността) ще имат по-голям обем от този при своето вграждане в металната матрица.

7. Модел, обясняващ подобрената защитна способност на цинковите композитни покрития

На Фигура 39 е представено схематично развитието на корозионните процеси при обикновения (ляво) и композитния (дясно) цинк в среда, предизвикваща локална корозия.



Фигура 39. Схема на появата на корозионни продукти при цинково (ляво) и цинково композитно (дясно) покритие в среда, съдържаща хлорни йони

При обикновения цинк започват локални процеси на корозия (разтваряне на метала) в определени зони, които постепенно се развиват в дълбочина и след определено време ще достигнат до желязната подложка, при което покритието ще загуби част от защитните си качества. Започва също и образуване на $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, който покрива някои зони от повърхността.

При това покритие вероятността деструктивните процеси да се развият локално в дълбочина и да достигнат подложката е много голяма. В този случай може да няма видими поражения по повърхността на образеца, но разрушаването ще настъпи внезапно и в по-големи мащаби.

В случаите, когато ПЧ присъстват в металната матрица, корозионните процеси ще се локализират / интензифицират в металните зони около частиците. В резултат ще започне ускорено разтваряне на цинка, ще изпаднат някои частици, което ще доведе до *развиване на повърхността и отслабване на полето* - то ще действа на по-голяма площ. Ще възникне смесен филм, състоящ се от $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ и от самите частици. В този случай корозионните процеси ще протичат около самите ПЧ, но предимно в условна равнина успоредно по протежение на самото покритие (в мащаб 2D) и вероятността да се получат локални дълбоки пробиви на покритието до подложката силно намалява.



Фигура 40. Схема на появата на смесен филм от ПЧ и корозионни продукти при Zn композитно покритие с ПЧ (ZnP) в среда с хлорни йони

В този случай бариерните свойства на новопоявилия се смесен филм ще бъдат по-добри от тези на чистия ЦХХ. Схематично този процес е представен на Фигура 40.

От получените крайни резултати може да се обобщи, че наличието на ПЧ в металната матрица довежда до преразпределение на характера на корозионния процес от предимно локален към общ, т.е. корозионните процеси ще се разпределят върху по-голяма площ, но поради бариерния ефект на смесения филм пораженията ще са на по-малка дълбочина и няма да представляват толкова голяма опасност както в случая на локална корозия.

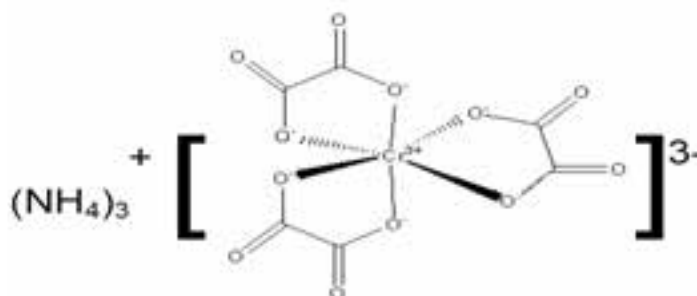
8. Корозионни изпитания на пасивни конверсионни филми (КФ) върху обикновен и композитен цинк в Камера „Солена мъгла”

Известно е, че въпреки своята добра корозионна устойчивост в неутрална среда и в суха атмосфера, дължаща се на образуването на защитен филм с бариерни свойства, цинковите покрития трудно биха издържали по-продължително време в силно агресивна корозионна среда. Поради това се търсят различни начини за тяхното пасивиране, т.е. обработка в различни състави с цел на повърхността да се създаде допълнителен филм с повишени защитни свойства. Обработката обикновено е в рамките на няколко секунди до около една минута. При нея, поради ниската стойност на рН на средата, част от цинковото покритие се разтваря и цинкът също се включва във филма. Последният обикновено е много тънък (0,1 – 0,2 μm) и е катоден по отношение на метала, като блокира в значителна степен възможността (местата) за консумиране на отделените електрони. Самите конверсионни разтвори могат да бъдат на основата на различни елементи - тривалентен хром (поради екологични съображения), церий, молибден и други [165 - 190].

Конверсионните филми имат значение за:

- Подобряване на външния вид на изделието;
- Повишаване на корозионната устойчивост;
- Създаване на подходящ грунд за по-нататъшна обработка, като например нанасяне на лако - бояджийски покрития.

В настоящата дисертация е предложен за допълнително третиране на обикновения и композитен цинк химически състав за получаване на конверсионни филми на базата на амониева сол на Cr(III) с оксалова киселина - амониев три(оксалато)хромат [III] - (АТОХ), синтезирана от колеги от ХФ на СУ под ръководството на доц. Л. Лютов и показана на Фиг. 16.



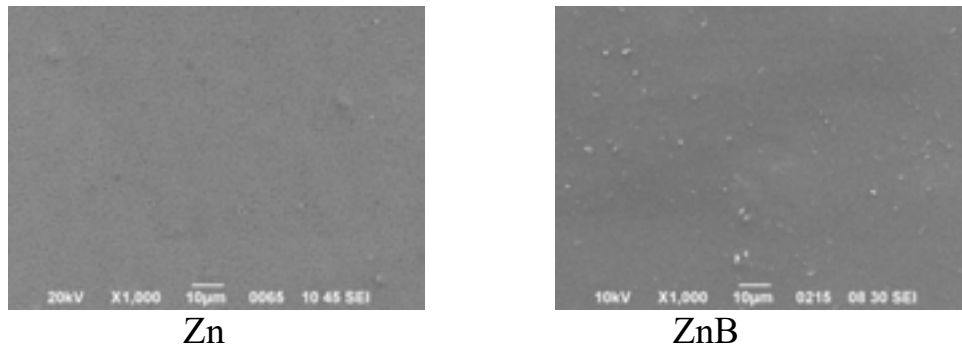
Фигура 16. Структура на амониев три(оксалато)-хромат

Полученият конверсионен филм е със синьо-зелен цвят и съдържа следните компоненти в определени количества:

Конверсионен филм	Компоненти	Количество
Синьо-зелен	$(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	10,0 – 20,0 g/l
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	50,0 – 65,0 g/l

* Стойността на рН (1,7 - 2,0) на състава се коригира с HNO_3 (50%)

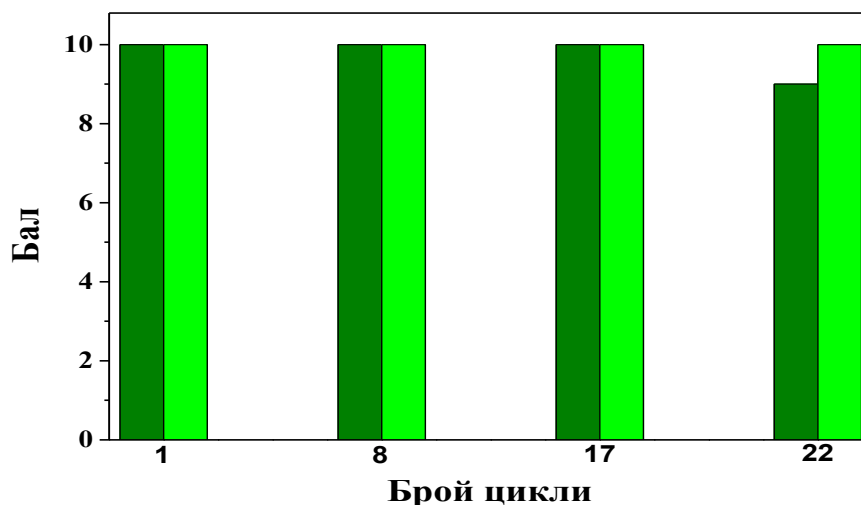
Повърхностната морфология на обикновено и композитно цинково ZnB покрития, обработени предварително в конверсионен състав за получаване на синьо-зелен пасивен филм, са представени на Фиг. 41. Вижда се, че повърхностите на покритията не се различават съществено – единствената разлика е присъствието на ПЧ при композитния цинк.



Фигура 41. Снимки на повърхността на цинк и ZnB със синьо-зелен КФ

Една подобна морфология на покритията предполага освен по-добър декоративен вид още и по-добра корозионна устойчивост и защитна способност въпреки че тези конверсионните филми обикновено са доста тънки – от порядъка на 100-150 nm.

Резултатите, получени по този метод за появата и разпространението върху повърхността на "червена ръжда" при цинка и композитния цинк със синьо-зелен КФ са дадени на Фигура 42. Вижда се, че и двата конверсионни филми имат много добра корозионна устойчивост и защитна способност до 17-тия цикъл, при който все още не се регистрира появата на "червена ръжда".



**Фигура 42. Резултати по метода NSS ("червена ръжда") за Zn и ZnB с КФ:
1 – Zn със синьо-зелен КФ; 2 – ZnB със синьо-зелен КФ**

След края на 22-я цикъл композитният цинк със синьо-зелен КФ продължава да бъде без "червена ръжда" върху повърхността, което означава, че този КФ защитава най-успешно стоманената подложка. Много близо като

поведение до него е обикновеният цинк със синьо-зелен КФ, където обаче на изолирани места (под 1% от общата площ) започват да се появяват епизодични червени точки.

На Фигура 43 са показани изображения на образците от обикновен (лява колона) и композитен (дясна колона) цинк със синьо-зелен КФ след определен брой цикли.



1-ви цикъл



17-ти цикъл



22-ри цикъл

Zn

ZnB

Фигура 43. Снимки на образци от Zn и ZnB със синьо-зелен конверсионен филм след престой (брой цикли) в камера „Солена мъгла”

Тези резултати показват и потвърждават положителното влияние на вградените в цинковата матрица ПЧ и на допълнителното присъствие на

финишния конверсионен филм върху корозионната устойчивост и защитна способност на изследваните образци.

VI. Заключение

В настоящата дисертация е направена критична систематизация на наличната до момента литература относно получаването на цинкови композитни покрития с вградени полимерни наночастици. Обогатени са знанията относно условията на получаване, структурата и защитните свойства на цинкови композитни покрития с вградени в матрицата наноразмерни полимерни частици (стабилизиращи *мицели*) от типа „ядро-обвивка”.

Подбрани са подходящ състав (цинков електролит) и електрохимични условия за отлагане на цинкови композитни покрития, както и подходящи за вграждане в металната матрица полимерни наночастици на основата на ди- и триблокови съполимери (означени условно като А, В, С, D), допълнително стабилизиращи по определена методика. Установени са тяхната форма, големина и разпределение в дестилирана вода и в електролита за поцинковане.

Освен това при сравняването на двете покрития освен чисто защитните им показатели трябва да се имат предвид и някои допълнителни фактори като:

- *синтезът на частици В е икономически по-изгоден*, тъй като изходният продукт е достъпен в търговската мрежа и се използват по-евтини реактиви; при частиците D цената на изходния продукт е доста по-висока, а при допълнителната стабилизация се използва скъп органичен разтворител, който впоследствие трябва да се отстрани чрез диализа и част от него се губи.

- *методиката, по която се стабилизират частиците В, е по-лесно реализируема и не изисква значителен разход на електроенергия*; при частиците D стабилизацията се извършва по-трудно поради по-специфичната им природа и физико-механични параметри.

Получени са цинкови композитни покрития с вградени полимерни наночастици от електролитна вана, използвана за получаване на обикновен галваничен цинк. Композитните покрития са с добър декоративен вид и са получени при същите електрохимични условия на получаване както обикновения галваничен цинк. Определени са оптималните от корозионна гледна точка концентрации на полимерните наночастици в електролита за поцинковане.

С помощта на модерни и класически методи са изследвани *корозионните отношения* и е направено комплексно корозионно охарактеризиране на цинкови композитни покрития с различен тип вградени стабилизиращи мицели в моделна корозионна среда на 5% NaCl, предизвикваща основно локална корозия.

Новоразработените композитни цинкови покрития може да се обработват с пасивационни химични разтвори за получаване на *повърхностни конверсионни филми*. Изследвано е влиянието на тези повърхностни конверсионни филми върху защитните характеристики на обикновен и композитен цинк.

VII. Изводи

1. Композитните цинкови покрития с вградени полимерни частици имат подобрени защитни свойства по отношение на стоманата в среда, съдържаща хлорни йони, в сравнение с обикновения цинк поради образуване на смесен защитен филм с бариерни свойства, състоящ се от $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ и самите ПЧ.

2. Наличието на смесен защитен филм от корозионни продукти и ПЧ води до преразпределение на корозионната атака върху по-голяма площ, но на по-малка дълбочина, т.е. локалната корозия се трансформира в обща.

3. Видът на ПЧ, методът за стабилизирането им и концентрацията в електролита имат възлово значение за защитните качества на композитните цинкови покрития.

4. Композитното покритие с най-добри защитни параметри в моделна корозионна среда на 5% NaCl е покритието ZnB, което съдържа стабилизирани мицели с допълнително омрежени едновременно обвивка и ядро.

5. Корозионната устойчивост и защитна способност в тестовата моделна среда за отделните видове композитни покрития намаляват в следния ред: ZnB > ZnD > ZnC > ZnA.

6. ПЧ не пречат на допълнителното третиране на покритията с конверсионни разтвори, като комбинирането на композитно цинково покритие с конверсионен филм води до значително подобрени корозионни характеристики в среди, съдържащи хлорни йони.

VIII. Приноси

1. Избрани са и използвани в определени количества в електролита за поцинковане **полимерни наночастици „ядро-обвивка” от мицелен тип, относително безвредни** за човека.

2. Новоразработените цинкови композитни покрития са получени при **същите електрохимични условия** като обикновените цинкови покрития и **позволяват допълнителна обработка** в химични конверсионни състави.

3. Предложен е модел, **обясняващ процеса на вграждане** на електронеутралните полимерни наночастици **от мицелен тип** в цинковата матрица

4. Предложен е модел, **потвърждаващ повишената корозионна устойчивост и защитна способност** на композитните цинкови покрития с полимерни частици от мицелен тип в среда, предизвикваща локална корозия.

5. Предложен е състав на конверсионен разтвор на основата на **тривалентен хром** за допълнително третиране на композитните цинкови покрития, който води до подобряване на защитните показатели на системата композитно покритие/пасивационен филм.

Наукометрични данни по темата на дисертацията

Публикации в списания с IF или SJR

1. **Boshkova N.D.**, Petrov P.D., Chukova V., Lutov L., S Vitkova.D., Boshkov N.S., "Surface morphology and corrosion behavior of zinc and zinc composite coatings with Cr(III) based conversion films", Bulgarian Chemical Communications, Volume 48, Special Issue B, 53 – 59, 2016.
2. **Boshkova N.D.**, Petrov P.D., Boshkov N.S., "Obtaining and comparative corrosion characterization of composite zinc and zinc alloy coatings with embedded stabilized polymeric micelles", Bulgarian Chemical Communications, Volume 48, Special Issue A, 57 – 63, 2016.
3. Koleva D.A., Taheri P., **Tsvetkova N.**, Boshkov N., Van Breugel K., De Wit J.H.W., Mol J.M.C., "Corrosion performance of composite galvanic coatings with variable concentration of polymeric nano-aggregates", ECS Transactions, 33, 35, 85-92, 2011.
4. Boshkov N., **Tsvetkova N.**, Petrov P., Koleva D., Petrov K., Avdeev G., Tsvetanov Ch., Raichevski G., Raicheff R., "Corrosion behavior and protective ability of Zn and Zn-Co electrodeposits with embedded polymeric nanoparticles", Applied Surface Science, 254, 17, 5618 - 5625, 2008.
5. Koleva D.A., Zhang X., Petrov P., Boshkov N., Van Breugel K., De Wit J.H.W., Mol J.M.C., **Tsvetkova N.**, "Zinc composite layers, incorporating polymeric nano-aggregates: surface analysis and electrochemical behavior", ECS Transactions, 11, 11, 27 - 35, 2008.

Публикации в списания без IF или SJR и в пълен текст на конференции

1. Boshkov N., Koleva D.A., Petrov P., **Tsvetkova N.**, Book "Engineered Metal Matrix Composites: Forming Methods, Material Properties and Industrial Applications", Chapter 10 "Corrosion resistant nano-composite metallic coatings with embedded polymeric aggregates", NOVA Publishing House, 261 - 282, January 2013.
2. Koleva D.A., Boshkov N., **Tsvetkova N.**, Van Breugel K., De Wit J.H.W., Mol J.M.C., "Impedance Spectroscopy and Surface Analysis of Nano-composite Galvanic Coatings", Proceedings (CD) of 2-nd International Conference Corrosion and Material Protection), EFC Event 322, SVUOM, Prague, Czech Republic, April 19 – 22, 2010.

Цитати

Boshkov N., **Tsvetkova N.**, Petrov P., Koleva D., Petrov K., Avdeev G., Tsvetanov Ch., Raichevski G., Raicheff R., “Corrosion behavior and protective ability of Zn and Zn-Co electrodeposits with embedded polymeric nanoparticles”, *Applied Surface Science*, 254, 17, 5618 - 5625, 2008.

1. Winiarski, J., Tylus, W., Szczygieł, B., “EIS and XPS investigations on the corrosion mechanism of ternary Zn-Co-Mo alloy coatings in NaCl solution”, (2016), *Applied Surface Science*, 364, 455-466.
2. Crina, C.A., Lidia, B., Pierre, P., “Phenol-Formaldehyde resin to improve corrosion resistance of zinc layers”, (2016), *Key Engineering Materials*, 699, 63-70.
3. Crina, C.A., Lidia, B., Pierre, P., “Corrosion resistance of zinc–resin hybrid coatings obtained by electro-codeposition”, (2016), *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.002>
4. Erten, Ü., Ünal, H.İ., Zor, S., Atapek, Ş.H., “Structural and electrochemical characterization of Zn–TiO₂ and Zn–WO₃; nanocomposite coatings electrodeposited on St 37 steel”, (2015), *Journal of Applied Electrochemistry*, 45, (9), 991-1003.
5. Hoang, T.K.A., Doan, T.N.L., Sun, K.E.K., Chen, P., “Corrosion chemistry and protection of zinc & zinc alloys by polymer-containing materials for potential use in rechargeable aqueous batteries”, (2015), *RSC Advances*, 5, (52), 41677-41691.
6. Ates, M., “Comparison of corrosion protection of chemically and electrochemically synthesized poly(N-vinylcarbazole) and its nanocomposites on stainless steel”, (2014), *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19, (2), 533-541.
7. Korobov V. I., Petrenko L.V., Poltavets V.V., “Effect of Phase Composition on the Anodic Dissolution and Passivation of Zinc-based Alloys”, (2014), *Universal Journal of Chemistry*, 2, 76 - 85.
8. Petrenko L.V., Korobov V. I., “The influence of electrolytic Zn–Ni alloys structural characteristics on their electrochemical properties”, (2014), *Bulletin of Dnipropetrovsk University, series Chemistry*, 22, (2), 52-60.
9. Lehr, I.L., Saidman, S.B., “Anticorrosive properties of polypyrrole films modified with zinc onto SAE 4140 steel”, (2013), *Progress in Organic Coatings*, 76, (11), 1586-1593.
10. Yin, F., Ruan, X., Zhao, M., Liu, Y., Li, Z., “The 600 C and 450 C isothermal sections of the Zn-Fe-B system”, (2013), *Journal of Alloys and Compounds*, 565, 79-84.
11. Ullal, Y., Chitharanjan Hegde, A., “Corrosion protection of electrodeposited multilayer nanocomposite Zn- Ni-SiO₂ coatings”, (2013), *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 49, (2), 161-167.

12. Sato Y., Azumi K., "Corrosion Inhibition by Zinc Corrosion Products on Zinc-Coated Steel", (2013), ECS Transactions, 50, (47), 27-36, Editors K.R. Zavadil, K. Azumi, P. Schmutz.
13. Ullal, Y., Chitharanjan Hegde, A., "Development of multilayered nanocomposite Zn-Ni-SiO₂ coatings for better corrosion protection", (2012), Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering), 59, (SUPPL.3), 47-52.
14. Olad, A., Barati, M., Behboudi, S., "Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron", (2012), Progress in Organic Coatings, 74, (1), pp. 221-227.
15. Gomes, A., Almeida, I., Frade, T., Tavares, A.C., "Stability of Zn-Ni-TiO₂ and Zn-TiO₂ nanocomposite coatings in near-neutral sulphate solutions", (2012), Journal of Nanoparticle Research, 14, (2), art. No. 692.
16. Salvago G., Massimiliano B., "Metal Matrix Composites: Corrosion." Wiley Encyclopedia of Composites (2012).
17. Maciej A., Nawrat G., Piotrowski J., Krzakala A., Stoj J., Cwajna J., "Badania odporności korozyjnej powłok stopowych cynk-kobalt metodą NSS ("Testing corrosion resistance of zinc-cobalt alloy using NSS"), (2012), Ochrona przed Korozją, 55, (4), 143-147.
18. Aliofkhaezrai, M., Rouhaghdam, A.S., "Nanocomposite coatings", (2011), Nanocomposite Coatings, 1-173.
19. Ma, S., Xing, J., Fu, H., Yi, D., Zhang, J., Li, Y., Zhang, Z., Zhu, B., Ma, S., "Interfacial morphology and corrosion resistance of Fe-B cast steel containing chromium and nickel in liquid zinc", (2011), Corrosion Science, 53, (9), 2826-2834.
20. Vasilakopoulos, D., Bouroushian, M., "Electrochemical codeposition of PMMA particles with zinc", (2010), Surface and Coatings Technology, 205, (1), 110-117.
21. Gharahcheshmeh, M.H., Sohi, M.H., "Electrochemical studies of zinc-cobalt alloy coatings deposited from alkaline baths containing glycine as complexing agent", (2010), Journal of Applied Electrochemistry, 40, (8), 1563-1570.
22. Gharahcheshmeh, M.H., Sohi, M.H., "Study of the corrosion behavior of zinc and Zn-Co alloy electrodeposits obtained from alkaline bath using direct current", (2009), Materials Chemistry and Physics, 117, (2-3), 414-421.

Част от експерименталните резултати са представени на следните национални и международни научни форуми:

1. **Н. Божкова**, „Цинкови композитни покрития с диблокови съполимери”, Пети научен семинар на Института по физикохимия към БАН за млади учени и докторанти, 19-21 Април 2016 г.

2. **N. Boshkova**, P. Petrov, D. Koleva, N. Boshkov, “Corrosion behavior of zinc composite coatings with Cr(III) based conversion layers”, National Conference with International participation “Sofia Electrochemical Days 2015, Pravets, 10 June 2015.

3. D.A. Koleva, N. Boshkov, **N. Tsvetkova**, K. Van Breugel, J.H.W. De Wit, J.M.C. Mol, “Impedance Spectroscopy and Surface Analysis of Nano-composite Galvanic Coatings”, EFC Event 322, SVUOM, Prague, Czech Republic, April 19 – 22, 2010.

4. N. Boshkov, V. Bachvarov, P. Petrov, D. Koleva, **N. Tsvetkova**, S. Vitkova, G. Raichevski, C. Tsvetanov, “Zinc composite layers with stabilized polymeric nanoparticles – electrodeposition and protective properties”, 60-th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, August 2009, Beijing, China.

5. **N. Tsvetkova**, N. Boshkov, P. Petrov, D. Koleva, S. Vitkova, V. Bachvarov, M. Peshova, G. Raichevski, ”Application of stabilized polymeric micelles for obtaining of zinc nanocomposites”, 2-nd International Symposium on Surface Imaging / Spectroscopy, June 2009, Krakow, Poland.

6. **N. Tsvetkova**, Petrov P., Boshkov N., Koleva D., Raichevski G., Tsvetanov Ch., “Application of some block co-polymer aggregates for the preparation of zinc nanocomposite galvanic coatings and investigation of their properties”, International Workshop, Sandanski, 178 - 181, March 2006.

7. Boshkov N., Petrov P., **Tsvetkova N.**, Raichevski G., Raicheff R., Tsvetanov Ch., Koleva D., ”Electrochemical corrosion investigations of nanostructured composite coatings based on zinc and zinc-cobalt alloys”, International Workshop, Sandanski, 182 - 185, March 2006.

8. N. Boshkov, P. Petrov, **N. Tsvetkova**, G. Raichevski, R. Raicheff, Ch. Tsvetanov, “Corrosion studies of nanostructured composite coatings based on zinc and zinc-cobalt alloys”, 57-th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, August 2006, Edinburgh, UK.

9. N. Boshkov, D. Koleva, **N. Tsvetkova**, G. Raichevski, R. Raicheff, P. Petrov, Ch. Tsvetanov, ”Electrochemical corrosion behavior of electrodeposited nanostructured composite coatings based on zinc and zinc alloys”, Nanoscience and Nanotechnology, October 2005, Sofia, Bulgaria.

Представеният дисертационен труд е обсъден на заседание на Колоквиума по Електрокристализация, Галванични покрития и Корозионни процеси при Института по физикохимия „Академик Ростислав Каишев” – БАН, проведено на 27 април 2017 г.