

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Хіміко-технологічний факультет
Кафедра технології електрохімічних виробництв**

«На правах рукопису»

УДК 620.193

До захисту допущено:

В.о. завідувача кафедри

_____Олексій КОСОГІН

«_____» грудня 2024_р._

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-професійною програмою «Хімічні технології неорганічних,
електродних матеріалів та водоочищення»
зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»
на тему «Вплив фінішної пасиваційної обробки на корозійну стійкість
цинкових покриттів»**

Виконав:

студент II курсу, групи ХЕ-31мп

Фортунатов Тимур Дмитрович

Керівник:

Білоусова Ніна Аркадіївна, к.т.н., ст.викл.

Рецензент:

Косогіна Ірина Володимирівна,

заступник завідувача кафедри ТНР, В та ЗХТ; доцент

Засвідчую, що у цій
магістерській дисертації немає
запозичень з праць інших авторів
без відповідних посилань.

Студент _____

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Хіміко-технологічний факультет

Кафедра технології електрохімічних виробництв

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»

Освітньо-професійна програма «Хімічні технології неорганічних, електродних матеріалів та водоочищення

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____Олексій КОСОГІН

«__» _____ 2024 р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію студенту

Фортунакову Тимуру Дмитровичу

1. Тема дисертації «Вплив фінішної пасиваційної обробки на корозійну стійкість цинкових покриттів», науковий керівник дисертації: Білоусова Ніна Аркадіївна, к.т.н., ст. викладач затверджені наказом по університету від 08.11.2024р. №5022-с.
2. Термін подання студентом дисертації 11.12.2024 р.
3. Об'єкт дослідження: Корозійна стійкість цинкових покриттів.
4. Вихідні дані: зарубіжні та вітчизняні монографії та періодичні видання, матеріали з практики.
5. Перелік питань, які потрібно розробити: Дослідити вплив фінішної пасиваційної обробки цинкових гальванічних покриттів та властивості поверхневих конверсійних плівок. Дослідити зміну поляризаційного опору за умови різної пасиваційної обробки цинкових покриттів.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстрованого) матеріалу: презентація магістерської дисертації
7. Орієнтовний перелік публікацій: тези доповіді на конференції
8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Експериментальна частина	Білоусова Н.А., ст. викл., к.т.н.		
Розробка стартап-проєкту	Білоусова Н.А., ст. викл., к.т.н.		

9. Дата видачі завдання 03 вересня 2024 року.

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Огляд літературних джерел, збір необхідних даних	01.10.2024 – 20.10.2024	
2	Експериментальні дослідження	16.10.2024 – 22.11.2024	
3	Аналіз експериментальних даних	16.11.2024 – 03.12.2024	
4	Написання розділу стартап-проєкту	19.11.2024 – 02.12.2024	
5	Оформлення магістерської дисертації	28.11.2024 – 10.12.2024	
6	Подання дисертації на перевірку	11.12.2024	

Студент

Тимур ФОРТУНАТОВ

Науковий керівник

Ніна БІЛОУСОВА

РЕФЕРАТ

Вплив фінішної пасиваційної обробки на корозійну стійкість цинкових покриттів

Фортунатов Т.Д. – Київ: Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, ХТФ, гр. ХЕ-31мп

Магістерська дисертація, 2024 рік: кількість сторінок - 70 с., таблиць – 25, рисунків – 17, літературних джерел – 37.

Магістерська дисертація присвячена дослідженню впливу фінішної пасиваційної обробки на корозійну стійкість цинкових покриттів, які широко застосовуються в різних галузях промисловості для захисту сталевих конструкцій від корозії. Основною метою роботи є аналіз впливу різних методів пасивації на фізико-хімічні властивості покриттів і їхню довговічність у корозійно-активних середовищах. Основну увагу приділено аналізу корозійної стійкості методом поляризаційного опору, що дозволяє кількісно оцінити ефективність конверсійних плівок на поверхні оцинкованих електродів, при цьому не руйнуючи основу.

Практичне значення роботи полягає в рекомендаціях щодо вибору оптимальної пасиваційної обробки для підвищення протикорозійної стійкості цинкових покриттів у різних експлуатаційних умовах. Отримані результати можуть бути впроваджені в технологічні процеси металургійних підприємств та виробників захисних покриттів.

Ключові слова: ЦИНКОВІ ПОКРИТТЯ, ПАСИВАЦІЙНА ОБРОБКА, КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ, ПОЛЯРИЗАЦІЙНИЙ ОПІР.

ABSTRACT

Influence of finishing passivation treatment on corrosion resistance of zinc coatings

Fortunatov T.D. - Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Chemical Technology Faculty, Group CHE-31mp

Master's thesis of the educational qualification level 'Master': 70 pages, 17 figures, 25 tables, 37 references.

The master's thesis is devoted to the study of the effect of finishing passivation treatment on the corrosion resistance of zinc coatings, which are widely used in various industries to protect steel structures from corrosion. The main objective of the study is to analyse the impact of different passivation methods on the physical and chemical properties of coatings and their durability in corrosive environments. The main attention is paid to the analysis of corrosion resistance by the polarisation resistance method, which allows to quantify the effectiveness of conversion films on the surface of galvanised electrodes without destroying the substrate.

The practical significance of the work lies in the recommendations for choosing the optimal passivation treatment to increase the durability of zinc coatings under various operating conditions. The results obtained can be implemented in the technological processes of metallurgical enterprises and manufacturers of protective coatings.

Keywords: ZINC COATINGS, PASSIVATION TREATMENT, CORROSION RESISTANCE, POLARISATION RESISTANCE

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1 Характеристика і властивості цинкових покриттів	6
1.2 Стандартизовані методи оцінки корозійної стійкості гальванічних покриттів	9
1.2.1 Кількісні показники для визначення швидкості корозії	10
1.2.2 Випробовування у камері сольового туману.....	11
1.2.3 Метод поляризаційного опору	14
1.3 Перспективи посилення протикорозійних властивостей цинкових покриттів	19
1.3.1 Механізм хроматування цинкових покриттів	19
1.3.2 Механізм блакитної пасивації (хромітування) описується наступними реакціями, що проходять в об'ємі розчину:	22
1.3.3 Механізм фосфатування цинкового покриття описується наступними реакціями, що проходять в об'ємі розчину	23
2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	25
2.1 Нанесення гальванічного цинкового покриття та його фінішна обробка в пасиваційних розчинах	25
2.2 Проведення корозійних випробувань	29
2.3 Обробка результатів вимірювань	30
3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	31
3.1 Порівняння характеристик металевого цинку та сталеві основи.....	31
3.2 Дослідження якісних і неякісних покриттів у середовищах різної агресивності	33
3.3 Дослідження R_p покриттів з фінішною обробкою	35
3.4 Дослідження зміни R_p покриттів з фінішною обробкою у середовищі модельної морської води	39
4 РОЗРОБКА СТАРТАП – ПРОЄКТУ.....	43
4.1 Визначення сутності власної розробки. Стартові характеристики розробки.....	43

4.2	Аналіз ринків для наукової розробки	46
4.3	Визначення основних критеріїв оцінки власної наукової розробки ринком	50
4.4	Бізнес – модель процесу комерціалізації	54
4.5	Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища для процесу комерціалізації розробки	54
4.5	Стратегія виходу на ринок	59
	ВИСНОВКИ.....	60
	СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	62

ВСТУП

Цинкові покриття відіграють важливу роль у захисті сталевих поверхонь від корозії. Вони створюють захисний бар'єр, який запобігає прямому контакту сталі з вологою та киснем, а також забезпечують "жертвний" захист, коли цинк є анодом і піддається корозії, тим самим захищаючи основу.

Для підвищення корозійної стійкості цинкових покриттів часто застосовують пасивацію, що створює додатковий шар на поверхні цинку, здатний запобігти його розчиненню. Один із популярних методів – жовта пасивація, яка надає цинку золотистий відтінок і забезпечує високий рівень захисту завдяки використанню шестивалентного хрому. Проте, цей метод має значний недолік з точки зору екологічної безпеки, оскільки шестивалентний хром є токсичним для людини і навколишнього середовища. Через це жовта пасивація поступово втрачає актуальність, поступаючись більш екологічним підходам.

Блакитна пасивація є альтернативою жовтій і виконується з використанням тривалентного хрому, який є більш безпечним і надає цинковій поверхні блакитний відтінок. Таке покриття забезпечує середній рівень корозійного захисту і підходить для умов із помірним корозійним середовищем, відповідаючи сучасним екологічним стандартам.

Ще одним методом є фосфатна пасивація, що формує на поверхні цинку матовий шар фосфатів. Це покриття не таке стійке до корозії, проте воно ефективно працює як основа для подальшого нанесення фарби або інших декоративних матеріалів, забезпечуючи хорошу адгезію.

З огляду на екологічні вимоги, сучасна промисловість шукає безпечні альтернативи шестивалентному хрому, такі як тривалентний хром та органічні інгібітори. Це дозволяє зменшити шкідливий вплив пасивуючих розчинів на довкілля та здоров'я людини, забезпечуючи при цьому надійний захист металу від корозії. Тому актуальність роботи полягає у визначенні і порівнянні на основі застосування електрохімічного методу експресних вимірювань протикорозійної стійкості конверсійних плівок, утворених на поверхні цинкового гальванічного покриття.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Характеристика і властивості цинкових покриттів

Гальванічні покриття є одним із найпоширеніших методів надання металевим поверхням спеціальних властивостей, які захищають їх від корозії. Такі покриття широко застосовуються для захисту сталевих деталей у різних галузях, включаючи приладобудування, хімічне машинобудування, авіабудування тощо. Завдяки гальванічним покриттям підвищується якість, надійність і довговічність металевих виробів та їх сплавів, оскільки вони надають захисні та декоративні властивості, а також підвищують твердість поверхні [1].

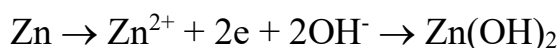
Одним з таких видів покриттів є цинкові, що мають ряд переваг, таких як відносно невисока вартість, оскільки цей метал є доволі поширеним в земній корі ($8,3 \cdot 10^{-3} \%$ по масі). Також такі покриття є малотоксичні, що позитивно впливає на навколишнє середовище.

За характеристиками цинк – сріблясто-білий метал, густина $7,133 \text{ г/см}^3$, атомна маса 65,39 а.о.м., температура плавлення $419,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Стандартний рівноважний потенціал $E^\circ_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = -0,76\text{В}$, відповідно по відношенню до сталі (заліза, $E^\circ_{\text{Fe/Fe}^{2+}} = -0,44\text{В}$) є анодним покриттям, тобто захищає сталеві деталі як від механічних пошкоджень, так і електрохімічно, створюючи зі сталевією основою гальванопару, де цинк виступає в ролі аноду та розчиняється, при цьому сталева основа не кородує [2].

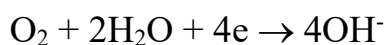
В умовах сухої атмосферної корозії відбувається хімічна взаємодія металу з киснем та іншими газоподібними компонентами повітря, при цьому як правило поверхня металу темніє, але не руйнується.

При певному відсотку вологи в атмосфері корозія починає перебігати за електрохімічним механізмом, тобто на поверхні металу виникають гальванічні мікрогальванопари, утворюючи катодні та анодні ділянки [1].

На анодних ділянках відбувається розчинення цинку з вивільненням $2x$ електронів та подальшим утворенням гідроксиду цинку:



На катодних ділянках в нейтральному та лужному середовищах протікає реакція відновлення кисню з утворенням OH^- :



В кислому середовищі на катоді може відбуватися виділення водню, а також інші реакції, в залежності від складу середовища:

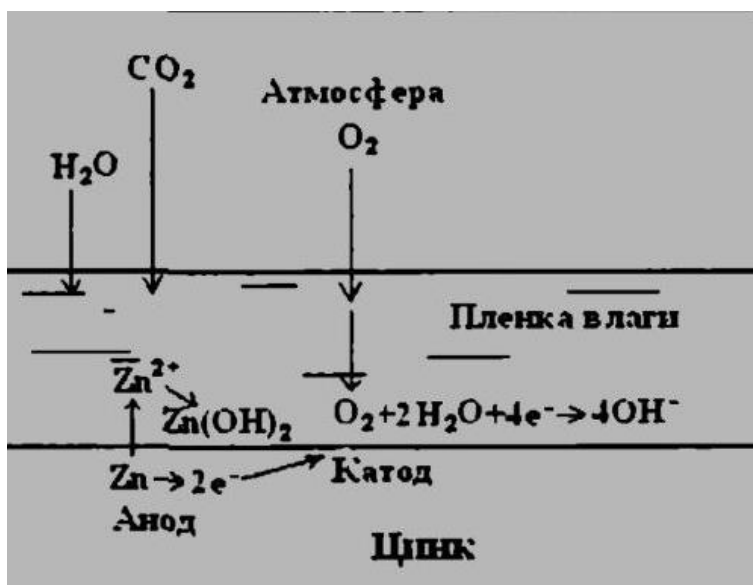
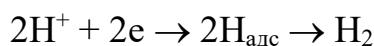


Рисунок 1.1 - Схема корозії цинкового покриття без пасивації

У вологому середовищі на цинковому покритті утворюється так звана «біла корозія», що в умовах постійного вологого середовища є рихлими продуктами, які не мають протекторної дії.

Вплив температури безпосередньо на швидкість корозії цинкових покриттів не має прямої залежності. Підвищення температури вологої атмосфери може пришвидшити швидкість корозійного процесу, але разом з тим, пришвидшується висихання вологи з поверхні покриття, що призводить до скорочення перебування вологості на поверхні покриття. Цим пояснюється той факт, що влітку корозія цинкових покриттів часто має меншу швидкість, ніж в зимовий період за умов постійних коливань температури біля 0°C [2].

Також при підвищенні температури цинкові покриття можуть втрачати здатність захищати сталеву основу електрохімічно. Наприклад, у гарячій воді ($t^\circ \geq 60^\circ \text{C}$) цинк може самовільно пасивуватися і його потенціал стає більш позитивним, ніж у сталевій основі. Це явище називають «перетворення потенціалу цинку». За таких умов він втрачає свою протекторну дію, тому через наявність пор у покритті за умов довгого перебування в корозійному середовищі проступатиме іржа [2].

Відомо, що сполуки цинку мають амфотерні властивості, тому, як видно з рис.1.2, в діапазоні рН від 8 до 12 цинкові покриття є найбільш стабільними, і починають активно розчинятися при менших і більш високих значеннях рН [3].

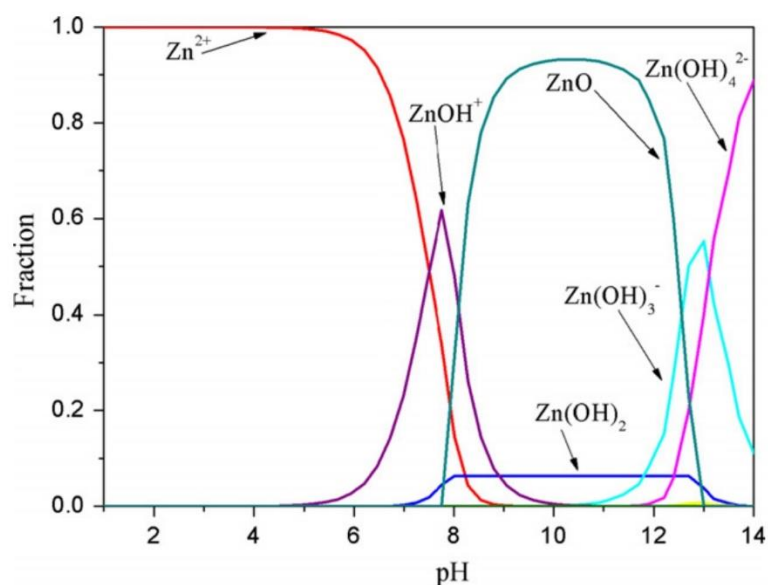


Рисунок 1.2 - Частки різних форм Zn^{2+} , що утворюються в залежності від рН для системи цинк-вода, як передбачено термодинамічними розрахунками [3].

В умовах промислової атмосфери корозія цинку протікає з утворенням продуктів, що мають складний та неоднорідний склад, зазвичай це оксиди та основні солі цинку з ZnO (~37%), ZnCO_3 (~17,4%), ZnSO_4 (~5,2%) Fe_2O_3 (~2,5%), H_2O (~20%), та інші домішки [2]. Поблизу морського узбережжя в атмосфері знаходиться багато хлоридів та сульфатів, що випаровуються з водою, тому продукти корозії цинкового покриття складаються переважно з основного хлориду Zn_2OCl_2 .

Загалом, здатність цинкових покриттів захищати сталеву основу залежить від товщини, фінішної обробки поверхні (хроматування, фосфатування та інші конверсійні плівки), а також від хімічного складу, структури та рівномірності осаду, які в свою чергу залежать від способу та умов цинкування [1,2]. Перевагою в корозійній стійкості над звичайними цинковими покриттями мають покриття на основі цинкових сплавів (латуні, ЦАМ).

Хорошими захисними властивостями володіють також цинкові покриття, отримані негальванічним способом. До таких відносять гаряче цинкування, цинкнаповнені покриття на основі високодисперсного цинкового порошку, термодифузійне цинкування та механічне цинкування.

В цілому можна з впевненістю сказати, що цинк є найпоширенішим металом для покриття сталевих конструкцій задля попередження процесу їх корозії.

1.2 Стандартизовані методи оцінки корозійної стійкості гальванічних покриттів

Для кількісної оцінки швидкості корозійного процесу використовують різні показники швидкості корозії. Найбільш часто: масовий (ваговий), глибинний, об'ємний, струмовий, механічний та інші.

Корозійні випробування дають можливість визначити вплив різних факторів (фізико-хімічних, технологічних, експлуатаційних) на швидкість корозії металу, тобто визначити його корозійну стійкість.

Для кількісної та якісної оцінок корозійної стійкості металів стандартом на теренах бувшого СНД було запропоновано десятибальну шкалу корозійної стійкості (табл. 1.1)

Таблиця 1.1 - Десятибальна шкала для оцінки загальної корозійної стійкості металів [1]

Група стійкості	Швидкість корозії металу, мм/рік	Бал	Група стійкості	Швидкість корозії металу, мм/рік	Бал
Абсолютно стійкі	< 0,001	1	Знижено-стійкі	0,1 - 0,5	6
Дуже стійкі	0,001 - 0,005	2		0,5 - 1,0	7
	0,005 - 0,01	3	Малостійкі	1,0 - 5,0	8
Стійкі	0,01 - 0,05	4		5,0 - 10,0	9
	0,05 - 0,10	5	Нестійкі	> 10,0	10

Для кількісної оцінки корозійної стійкості металів можна використати будь-яку властивість або характеристику металу, які суттєво та закономірно змінюються при корозії. Так, міжкристалічну корозію можна оцінити за відносною зміною механічних (випробування міцності) або фізичних (електрична провідність) властивостей [1].

1.2.1 Кількісні показники для визначення швидкості корозії

Основними методами оцінки якості та протикорозійної ефективності гальванічних покриттів в промислових та лабораторних умовах, які встановлені технологічними регламентами та відповідними стандартами, є візуальне обстеження, визначення товщини та адгезії, випробування у кліматокамерах сольового туману [4-11]

Зокрема, якісним показником для випробувань цинкових покриттів в камері сольового туману є поява перших ознак білих продуктів корозії від 2 годин випробувань за візуальним обстеженням [5-7]. Основним кількісним показником є масовий показник, що визначається за втратою маси, тобто масометрія після довготривалих випробувань і видалення продуктів корозії.

Масовий показник корозії ($K_{k(m)}$) - характеризує зміну маси металу за даний проміжок часу із одиниці його поверхні [12]:

$$K_{k(m)} = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau}, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{год)}, \quad (1.1)$$

де m_1 й m_2 – маса металічного зразка до і після корозії, відповідно, [г]; S – поверхня зразка, [м²]; τ – тривалість процесу корозії, [год].

Глибинний показник корозії ($K_{k(\delta)}$) - характеризує зміну глибини проникнення корозії в товщу зразка за одиницю часу при умові рівномірності розчинення металу:

$$K_{k(\delta)} = \frac{8760(m_0 - m_1)}{1000 \cdot S \cdot \tau \cdot \rho}, \text{ мм/рік}, \quad (1.2)$$

де ρ – питома вага металу, г/см³; 8760 – кількість годин на рік.

Струмовий показник корозії (i_k) характеризує швидкість електрохімічної корозії (ЕХК) у струмових одиницях, А/см². Струмовий показник корозії поєднаний з іншими показниками наступними рівняннями [12]:

$$i_{K(m)} = \frac{n \cdot 2,68 \cdot 10^{-3} K_{k(m)}}{A}, \frac{\text{А}}{\text{см}^2}, \quad (1.3)$$

$$i_{K(o\delta)} = K_{k(o\delta)} \cdot 2,3896 \cdot 10^{-3}, \frac{\text{А}}{\text{см}^2}, \quad (1.4)$$

де n - кількість електронів, що звільняються при утворенні іонів металу при корозії; A - атомна маса металу; $K_{k(o\delta)}$ - об'ємний показник корозії за воднем.

1.2.2 Випробовування у камері сольового туману

У сучасному світі тестування матеріалів та покриттів відіграє важливу роль у забезпеченні якості, надійності та безпеки різних продуктів та інфраструктури. Від автомобільних та індустріальних покриттів (мости, верстати), до аерокосмічних матеріалів – всі вони повинні бути піддані суворим випробуванням, щоб гарантувати їх відповідність вимогам та очікуванням. Традиційні випробування на полігонах просто неба, не завжди в змозі відтворити

реальні умови, з якими матеріали та покриття можуть зіткнутися під час повсякденної експлуатації, зберігання або транспортування. У зв'язку з цим камери соляового туману та камери циклічного корозійного випробування (*КЦВ -англ SST*) стали незамінним інструментом у галузі тестування матеріалів та покриттів. Вони дозволяють створювати контрольовані та реалістичні умови, що імітують вплив агресивних факторів, таких як соляовий туман, висока вологість та температура, що може бути у прибережних чи промислових середовищах [13].

Принцип роботи камер соляового туману

Принцип роботи камер SST заснований на безперервному або циклічному впливу на зразок соляового туману при підвищеній температурі (35°C або вище) [13].

Для впливу на випробуваний зразок корозійного середовища можуть бути використані такі три методи:

- Метод занурення. Зразки для випробувань занурюють у соляовий розчин на певний час, після чого дістаються з розчину на просушку.
- Метод дощування. Періодичне чи безперервне розпилення соляового розчину на зразок.
- Метод повітряно-розпорошеного туману. Нанесення соляового розчину на випробувані зразки шляхом дії туману [13].

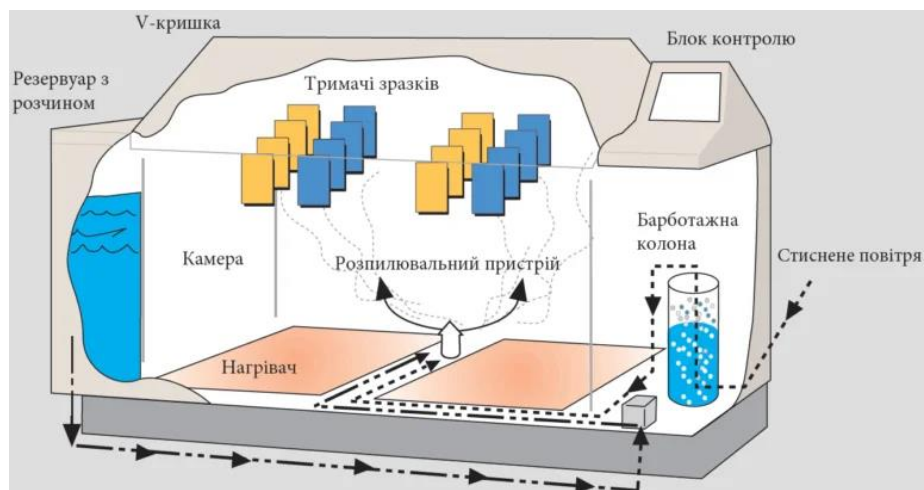


Рисунок 1.3 - Камера соляового туману [13]

Конструкція камери сольового туману (рис.3) складається з наступних основних блоків:

- Нагрівач, для підтримки в шафі заданої температури та підігріву води.
- Розпилювальний пристрій і резервуар, що містить розчин солі NSS (або інший).
- Пристрої для збору «туману» розміщені так, що збирають тільки бризки, а не краплі рідини з випробувальних панелей або частин шафи.
- Тримачі випробувальних панелей, здатні утримувати випробувальні панелі під кутом від 15° до 25° до вертикалі, зазвичай стійки виготовлені з інертного неметалічного матеріалу, такого як скло, пластик або дерево з відповідним покриттям. У виняткових випадках, якщо необхідно підвісити випробувальні панелі, слід використовувати синтетичне волокно, бавовняну нитку або інший інертний ізоляційний матеріал, але не металевий. Випробувальні панелі можуть розташовуватися на різних рівнях шафи, вони повинні розташовуватися таким чином, щоб розчин не міг капати з панелей або утримувачів на інші панелі.
- Блок контролю та керування, для завдання режимів роботи камери. У камерах циклічної корозії, крім того, встановлюється пристрій циркуляції повітря, який забезпечує висихання деталей під час циклу просушки. Циркуляція повітря може бути забезпечена за рахунок використання вентилятора чи примусової подачі повітря.

Випробування в камері сольового туману

Типове випробування на корозію в камерах сольового туману за стандартом ASTM B117-19 полягає в тривалому постійному впливі сольового туману на зразок, що тестується, розчином 5% солі NaCl з рН 6,5-7,2 і температурі 35°C [14].

Таблиця 1.2 – Приклад рекомендованих випробувань в камері сольового туману згідно ASTM B117-19.

№	Час, хв	Сіль, NaCl 5%	Температура
1	60	+	35°C+2°C
Повторювати			

У процесі випробування зразки періодично дістають з камери для перевірки. Періодичність перевірки зазвичай така: після закінчення першого циклу (24 год), далі через цикл (3,5,7) випробування. Зразки після вилучення з камери просушують, а потім візуально оглядають, використовуючи лупу або мікроскоп на наявність здуття/бульбашок або інших пошкоджень [13,14].

За допомогою блискоміра контролюють блиск покриття, спектрофотометром або спектроколориметром порівнюють колір покриття з еталоном. Хорошою практикою буде фотографування зразків до та після випробувань. Також обов'язково треба контролювати сольовий розчин (рН-метром, та солоність - за допомогою наприклад рефрактометра). Результати випробувань фіксують у журналі випробувань [13]. Тобто, описаний метод випробування є доволі трудомістким, довготривалим і вартісним, що є суттєвим недоліком цих випробувань [14].

1.2.3 Метод поляризаційного опору

Альтернативним експресним методом визначення корозійної стійкості як металів, металевих покриттів може слугувати електрохімічний метод поляризаційного опору R_p .

Метод поляризаційного опору дозволяє виміряти швидкість корозії в режимі реального часу. Він базується на оберненій залежності між струмом корозії та поляризаційним опором. Поляризаційним опором R_{Π} називають нахил поляризаційної кривої при корозійному потенціалі $E_{кор}$ [15]:

$$R_{\Pi} = \left. \frac{dE}{dI} \right|_{E_{кор}} \quad (1.5)$$

де R_{Π} / R_p – поляризаційний опір; dE – зміна потенціалу електрода від потенціалу корозії; dI – відповідна зміна поляризаційного струму.

Визначення поляризаційного опору графічно наведено на рис. 1.4.

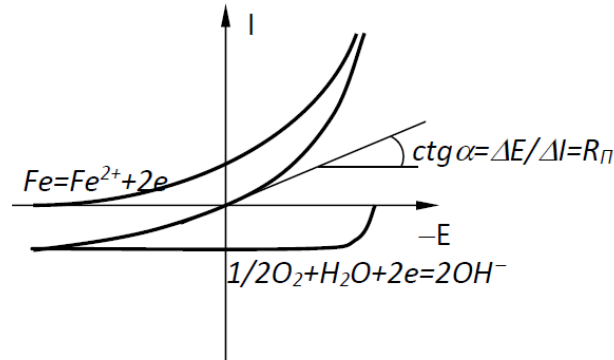


Рисунок 1. 4 - Схема визначення поляризаційного опору сталі із сумарної поляризаційної кривої в нейтральному середовищі в присутності кисню.

Вперше обернену залежність між струмом корозії і поляризаційним опором було запропоновано в роботі Вагнера і Трауда. Пізніше аналогічну залежність для кородуючого електрода з водневою деполаризацією отримали Стерн і Джирі [16]:

$$R_{\Pi} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,3(b_a + b_k)} \cdot \frac{1}{I_{кор}} = K \cdot \frac{1}{I_{кор}} \quad (1.6)$$

де b_a, b_k – тафелевські нахили анодної і катодної поляризаційних кривих, мВ; K – коефіцієнт перерахунку поляризаційного опору на швидкість корозії.

Дана залежність широко відома як основне рівняння методу поляризаційного опору. Коефіцієнту пропорційності K в літературі приділено велику увагу. В огляді Мансфелда щодо визначення струму корозії методом поляризаційного опору наведено більше десятка посилань на праці із знаходження K для різних корозійних систем [17]. Не зважаючи на значні зміни тафелевських нахилів в різних умовах, K змінюється лише в межах від 13 до 52 мВ для більшості проаналізованих корозійних систем. Це дає підставу

використовувати метод поляризаційного опору для визначення швидкості корозії багатьох систем, яка може відрізнятись на декілька порядків.

Подальшого розвитку метод поляризаційного опору зазнав в роботах Антропова [15] та співробітників [18-22], де було розширено межі застосування методу поляризаційного опору для корозійних систем з дифузійним та пасиваційним контролем. Систематично проаналізовані та запропоновані залежності для розрахунків похибок вимірювання поляризаційного опору, зумовлені нелінійністю поляризаційних кривих. У праці Ю.С. Герасименка показано, що найменші похибки при вимірюванні поляризаційного опору в водному нейтральному середовищі виникають при застосуванні двохелектродної комірки. Починаючи з цих робіт, двохелектродні датчики набули широкого застосування [22-24].

Точність розрахунку швидкості корозії за величиною поляризаційного опору залежить від надійності рівнянь, що зв'язують $I_{кор}$ та R_p . Значення коефіцієнта пропорційності K , що входить в ці рівняння, можна розрахувати теоретично за нахилами тафелевських ділянок поляризаційних кривих, та отримати експериментально, якщо використати незалежний метод визначення швидкості корозії, наприклад, за втратою маси зразка.

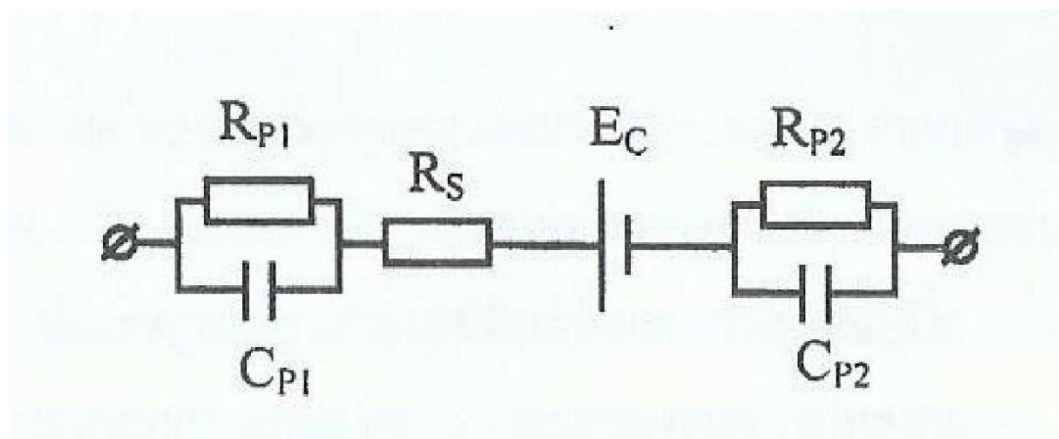
Розгляд численних літературних даних, а також дослідних даних, отриманих корозіоністами кафедри електрохімії КПП ім. Ігоря Сікорського, зокрема, проф. Ю.С. Герасименком на основі теорії електрохімічної перенапруги Фрумкіна виведені співвідношення методу поляризаційного опору для всіх основних корозійних систем з урахуванням тонкої структури будови подвійного електричного шару [19-22].

Це суттєво знизило розбіжності між теоретичними і експериментальними даними, особливо при корозії в розведених розчинах (природних водах) чи за наявності в корозійному середовищі поверхнево-активних речовин (інгібіторів корозії), і значно збільшило надійність методу поляризаційного опору [19-22]. На сьогоднішній день відомі різні підходи до вимірювання поляризаційного опору. Визначення поляризаційного опору можна проводити, виконуючи циклічну поляризацію електрода в області, близькій до потенціалу корозії. З

даних визначають кут нахилу дотичної до кривої в точці $E_{\text{кор}}$. Значення поляризаційного опору залежать від швидкості сканування потенціалу. На величину поляризаційного опору також впливає дрейф $E_{\text{кор}}$ [23,24].

Більш простими є імпульсні способи: потенціостатичної або гальваностатичної поляризації. Метод гальваностатичної поляризації дає змогу визначати вклад омичних складових при вимірюванні, тому є більш надійним [24].

Принцип вимірювання ґрунтується на моделюванні межі розділу «електроди – електроліт» двохелектродного датчика у вигляді еквівалентної схеми, наведеної на рис. 1.5, де ємність C_p відповідає поляризаційній ємності, яка включає ємність подвійних електричних шарів на кожному з електродів [23]. Паралельно цій ємності підключений резистор R_p , що моделює суму поляризаційних опорів на обох електродах датчика. Резистор R_s моделює опір електроліту в міжелектродному просторі [25].



R_{p1} , R_{p2} – поляризаційні опори відповідних електродів; R_s – опір розчину між двома електродами; C_{p1} , C_{p2} – поляризаційні ємності, E_c – початкова різниця потенціалів.

Рисунок 1.5 - Схема еквівалента двохелектродного датчика корозії.

У процесі вимірювання імпульсним методом гальваностатичної поляризації корозиметр генерує прямокутний імпульс струму I , як показано на рис. 1.6. При цьому різниця потенціалів на електродах датчика змінюється майже миттєво від початкового стаціонарного значення різниці корозійних потенціалів

обох електродів $\Delta E_{\text{кор}}$ на величину IR_p і далі експоненційно зростає у часі внаслідок зарядження ємності C_p до величини $\Delta U = 2IR_p$.

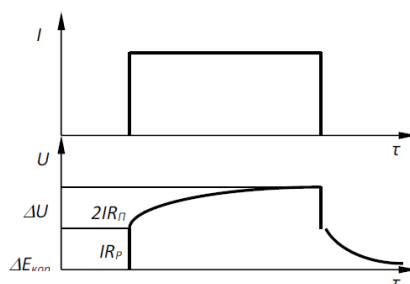


Рисунок 1.6 - Епюри зміни струму I та напруги U при вимірюванні поляризаційного опору R_p гальваностатичним методом на двохелектродному датчику.

Після відключення струму відбувається зворотний процес миттєвого спаду омичної складової та розрядження C_p . Віднімаючи величину IR_p падіння напруги від загальної зміни напруги на електродах, прилад вираховує значення $2IR_p$ напруги і, відповідно, величину R_p .

На основі розробок кафедри технології електрохімічних виробництв та приладу - індикатора швидкості корозії Р5126 був розроблений міждержавний стандарт ДСТУ 3895-99, який є діючим в Україні на даний час [26].

Завдяки можливості отримання миттєвих значень поляризаційного опору та швидкості корозії за допомогою приладу Р5126 відповідно до розробленого стандарту можна проводити порівняльну оцінку ефективності різних інгібіторів корозії, встановити захисні властивості нових інгібіторів, що розробляються, зробити підбір оптимальної концентрації інгібітору для різних металів і середовищ. Так само цей метод можна застосовувати і для оцінки ефективності захисної здатності як металевих покриттів, так і покриттів з різною фінішною обробкою в тому числі. Такі експресні лабораторні випробування можуть також встановлювати і прогнозувати тривалість протикорозійного захисту утворених конверсійних покриттів.

Проте, це потребує розроблення відповідної нормативної документації, яка б описувала процеси підготовки зразків, вимоги до випробувальних середовищ, порядок проведення вимірювань і відповідну обробку результатів включно з застосуванням статистичних критеріїв.

1.3 Перспективи посилення протикорозійних властивостей цинкових покриттів

В атмосфері підвищеної вологи, як було сказано раніше, цинкові покриття доволі швидко кородують, що впливає на протекторні властивості та зовнішній вигляд. Для підвищення захисних властивостей цинкових покриттів, їх необхідно безпосередньо після електроосадження покриття запасивувати, утворивши на поверхні конверсійну захисну плівку. Така обробка дещо збільшує вартість покриття на 1-2%, проте, протикорозійний захист і, відповідно, термін експлуатації оброблених деталей підвищується на 15-30% [2].

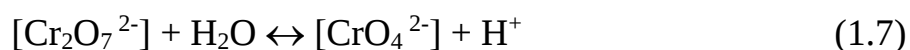
Найпоширеніші розчини пасивації містять в своєму складі сполуки хрому у ступенях окислення Cr^{6+} та Cr^{3+} . Пасивація на основі шестивалентного хрому називається хроматною або жовтою, а на основі тривалентного хрому блакитною або хромітною [2].

Також існують безхроматні конверсійні плівки, одною з яких є фосфатна.

1.3.1 Механізм хроматування цинкових покриттів

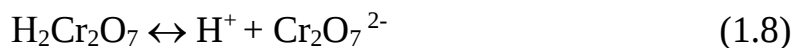
Цей механізм можна описати наступними рівняннями реакцій, що протікають в об'ємі розчину [27]:

1) При розчиненні хромового ангідриду у воді, створюється наступна рівновага:

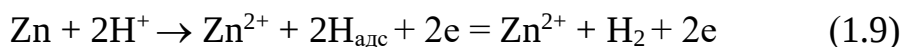


Оскільки середовище має $\text{pH} < 7$, рівновага зміщується у бік утворення в розчині біхромат-аніону $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

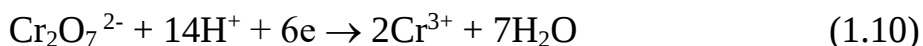
2) Далі відбувається процес дисоціації утвореної біхроматної кислоти



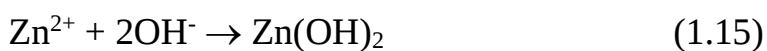
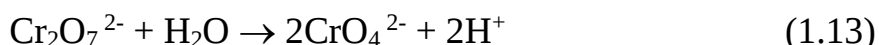
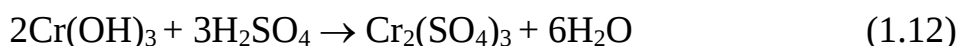
3) При зануренні оцинкованої деталі в розчин починається часткове підтравлювання поверхні за реакцією:



та відновлення біхромат аніона в кислому середовищі:



4) Реакції (1.8) та (1.9) призводять до локального підлугування електроліту в приповерхневих шарах, що дозволяє протікати наступним реакціям, які спричиняють утворення конверсійної пасиваційної плівки на поверхні покриття на основі сполук Cr^{3+} та Cr^{6+} :



Саме малорозчинний основний хромат хрому $\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4$ є основною складовою пасиваційної плівки, а також частково гідроксохромат цинку $(\text{ZnOH})_2\text{CrO}_4$. Оскільки вона має чітко виражені адсорбційні властивості, в ній можуть міститися непрореаговані компоненти розчину [3,27]

Захисні властивості хроматної пасиваційної плівки на оцинкованій поверхні залежать від загальної концентрації сполук Cr^{6+} у ній, а також від вмісту води. Повідомлялось, що максимальна корозійна стійкість досягається за наявності сполук Cr^{6+} більше 2 мг/дм² та води близько 20%. Зі зменшенням кількості води у конверсійному покритті його механічні властивості погіршуються, а при підвищенні її вмісту до 30% та більше – знижується міцність [2].

Пасиваційна плівка, що утворюється, є майже повністю суцільною. Це сприяє блокуванню доступу розчину хроматування до поверхні металу, що

призводить до обмеження її зростання по товщині. В слабкокислому розчині за наявності активаторів – сірчаної та азотної кислот – відбувається часткове розчинення плівки, що надає можливості продовження реакцій (1.14), (1.15) (1.16) та збільшенню товщини хроматного конверсійного покриття [2].

Швидкість утворення пасиваційної плівки залежить від кількості кислоти та тривалості обробки оцинкованих виробів. В перші 10-15 с вона збільшується пропорційно часу витримки в хроматному розчині. Потім зростання товщини сповільнюється. Товщина плівки, як правило, не перевищує 0,5 - 1 мкм, механічна міцність її невелика, однак адгезія з металевою основою надійна [2].

Хроматні конверсійні покриття мають високу корозійну стійкість та так звану самовідновлювальність поверхні за рахунок відновлення Cr^{6+} до Cr^{3+} . Дана властивість дозволяє виявляти протекторну дію навіть за умов подряпин на поверхні покриття [3].

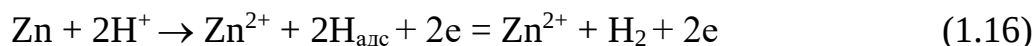
На жаль, використання таких технологій нанесення хроматного покриття пов'язано з негативними наслідками для здоров'я і поступово виводяться з застосування законодавчими нормами в Європі та Сполучених Штатах. ГДК на вміст Cr^{6+} : (максимальна разова) - 0,0015 мг/м³; (середньодобова), 0,0015 мг/м³ [28].

Було виявлено багато нетоксичних альтернатив, включаючи сполуки молібдату, цирконію та тривалентного хрому, але утворені конверсійні плівки за своїми захисними властивостями поступаються конверсійним плівкам на основі шестивалентного хрому. Розчини пасивації, що містять тривалентний хром є найбільш перспективними як життєздатна альтернатива, оскільки їх антикорозійні характеристики можуть відповідати або перевищувати хроматні конверсійні покриття на непошкоджених зразках з певним ступенем протикорозійного захисту [29].

1.3.2 Механізм блакитної пасивації (хромітування) описується наступними реакціями, що проходять в об'ємі розчину:

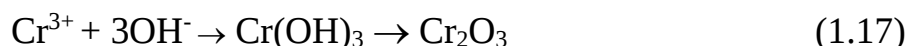
Основна хімічна реакція пасивації тривалентним хромом складається з двох етапів [30]:

1) При зануренні оцинкованої деталі в розчин починається часткове підтравлювання поверхні



Внаслідок цього цинкове покриття розчиняється, що призводить до локального підвищення приповерхневого рН.

2) За умов підвищення рН отримуємо:



Пасивація тривалентним хромом з'явилася ще в 1950-х роках, але не отримала широкого розповсюдження до нещодавніх обмежень на хроматні конверсійні покриття. Хромітні конверсійні покриття демонструють деякі ознаки здатності до самовідновлення, але лише в незначній мірі, що є недоліком у порівнянні з хроматними [29,30].

Однак перевагою хромітного конверсійного покриття є те, що вони можуть зберігати антикорозійні властивості після нагрівання, тоді як пасиваційні плівки на основі Cr^{6+} можуть втрачати до 90% свого антикорозійного захисту після впливу температури $>100^\circ\text{C}$ [29,30].

Незважаючи на різноманітність літературних джерел, деякі загальні тенденції, що спостерігаються, поділяють пасиваційні конверсійні плівки на основі Cr^{3+} на дві загальні категорії: першу та другу. Пасивація першої категорії визначаються їх товщиною, яка, як правило, становить <100 нм, і як правило, мають щільну одношарову структуру, яка може бути, а може і не бути пористою [31].

Пасиваційні плівки другої категорії, як правило, мають товщину 300-500 нм, потенційно до 1000 нм, і майже завжди містять дво- або тришарову структуру з щільним однорідним поверхневим шаром товщиною 20-50 нм, також мають

кращі антикорозійні характеристики, що пояснюється збільшеною товщиною [31,32].

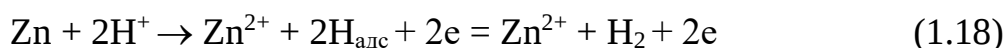
1.3.3 Механізм фосфатування цинкового покриття описується наступними реакціями, що проходять в об'ємі розчину

Фосфатування цинкових покриттів – це процес, під час якого оцинкована поверхня покривається шаром фосфатів, який може бути кристалічним або аморфним. Механізм цього процесу подібний до фосфатування сталі [33].

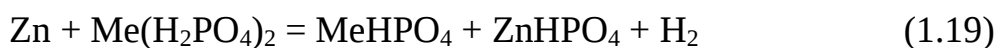
Основу розчину, що застосовується, становлять первинні фосфати металів, таких як залізо, цинк або марганець (далі умовно позначені як Me). Покриття з фосфатів головним чином складається з третинних фосфатів, формування яких відбувається через зростання концентрації катіонів Me у приповерхневому шарі, викликане розчиненням металевої основи. Це призводить до підвищення рН на катодних ділянках і перевищення розчинності фосфатів. У зоні контактної поверхні металу з розчином відбувається зміщення хімічної рівноваги в бік утворення вторинних і третинних фосфатів, які не розчиняються в даному середовищі та утворюють осад [33].

Стадійність процесу фосфатування оцинкованої поверхні:

- 1) При зануренні оцинкованої деталі в розчин починається часткове підтравлювання поверхні



- 2) Одночасно з цим в розчині відбуваються реакції



Таким чином, фосфатування є топохімічною реакцією електрохімічної природи: корозійне розчинення металевої основи проходить на мікроанодах, а розряд іонів водню та осадження нерозчинних фосфатів – на мікрокатодах [33]. У той же час рівновага розчину не порушується, адже реакція обмежена поверхнею металу, а фосфорна кислота, що утворюється в процесі, майже

повністю компенсує витрати кислоти. Це забезпечує стабільність концентрації іонів водню у більшій частині розчину.

Осадження вторинних або третинних фосфатів відбувається в певних межах рН, які специфічні для основного катіона в розчині і залежать від концентрації цього катіона і H_2PO_4^- аніона. У міру зростання рН фосфати будуть випадати в осад у такому порядку: Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} та Fe^{2+} [33]. Цей процес залежатиме від добутку розчинності фосфатів з цими катіонами.

Таким чином, огляд стану проблеми корозійної стійкості конверсійних плівок на цинкових покриттях залежить від морфології та складу сполук, що утворюють поверхневу плівку, і ця плівка може змінюватись залежно від характеру середовища, впливу якого піддаються покриття. Склад і морфологія цинкової патини широко вивчені [34,35], а також її хімічна стабільність і бар'єрні властивості [36], але їхній вплив на хімічні/електрохімічні процеси в самій патині залишаються не з'ясованим аспектом. Також встановлено, що для поверхневих шарів на основі хромату високорозчинні іони CrO_4^{2-} можуть вимиваються з поверхневого шару і мігрувати до активних центрів (де вони відновлюються при низьких значеннях рН) для досягнення своєї функціональності. Крім того, важливо, що вплив деяких аніонів, які містяться в самій цинковій патині, а саме Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} та OH^- , з точки зору вилигуваності та міграції може бути розглянутий у майбутніх дослідженнях.

Якщо застосувати науковий метод аналогії як узагальнення, (в якому від схожості предметів за одними ознаками робиться висновок про можливу схожість цих предметів за іншими ознаками) до використання електрохімічного методу поляризаційного опору в якості експресного методу контролю корозійної стійкості покриттів в різних рідких середовищах, або в тонких шарах електролітів для вивчення кореляції між стійкістю покриттів та параметрами технологічних процесів їх нанесення, то така методологія є перспективним напрямом досліджень з наступним етапом розробки нормативно-технічної документації та стандарту.

2 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Нанесення гальванічного цинкового покриття та його фінішна обробка в пасиваційних розчинах

Для проведення корозійних досліджень було нанесено гальванічне цинкове покриття на сталеві електроди ($S = 6 \text{ см}^2$) з цинкатного електроліту в промислових умовах. Спосіб підготовки поверхні та режим осадження цинкового покриття відбувався за типовою технологічною схемою, наведеною далі. Осадження проводили на свіжоприготованому проробленому електроліті, товщина покриття визначена центральною виробничою лабораторією ($\delta = 9.1 \text{ мкм}$) за допомогою сталевого свідка крапельним методом.

Технологічний процес нанесення гальванічних покриттів складається з операцій, які можна поділити на механічну, хімічну й електрохімічну підготовку, яка проводиться перед нанесенням покриття, нанесення покриття і заключну обробку.

Механічна обробка електродів полягала в шліфуванні поверхні від іржі на обертовій установці наждаковим папером середньої зернистості (180K). Перевагою цієї обробки є те, що деталі рівномірно оброблюються та мають однакову шорсткість по робочій поверхні $Ra \sim 1,25 \text{ мкм}$.

Однією з найважливіших вимог отримання міцно зчепленого покриття з основою, яке задовольняє за зовнішнім виглядом – це висока чистота поверхні деталі, що покривається. Відповідно необхідно прибрати з поверхні жирові забруднення, через які може порушитись процес нормального електролітичного нанесення цинкового покриття.

Електрохімічне знежирення. Для знежирення використовували розчин наступного складу (в г/дм³) :

- Гідроксид натрію NaOH 30 – 40;
- Фосфат натрію $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 15 – 20;

- Силікат натрію Na_2SiO_3 20 – 25;
- Добавка ДХТІ-НТ(МНТ) 2 – 3.

Час катодного знежирення – 15 хвилин, густина струму становить 2 – 10 А/дм². Знежирення проводили до тих пір, поки на поверхні дистильована вода перестала збиратися в краплі.

Для повного видалення жирів після знежирення електроди промивали в теплій воді при температурі 40 – 50 °С, а потім в холодній проточній воді.

Хімічне травлення. Після видалення з поверхні жирових забруднень проводять травлення, яке видаляє з поверхні металу оксидні плівки, іржу та інші хімічні сполуки, які знаходяться на деталі. Травлення проходить в розчині складу (в г/дм³):

- Кислота хлоридна HCl 200 – 250;
- Інгібітор БА-6 0,5 – 1.

Обробка проходила за кімнатної температури (18 – 25°C) протягом 10 хвилин. Після травлення електроди промито в холодній проточній воді.

Після виконання всіх підготовчих операцій намонтовані електроди було завантажено у ванну цинкування зі свіжоприготованим та проробленим цинкатним електролітом наступного складу (г/л):

- ZnO 10 – 15;
- NaOH 100 – 150;
- PROTOLUX 3000 2-5;

Режим електролізу: густина струму

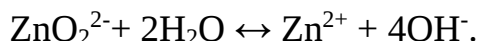
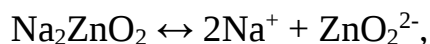
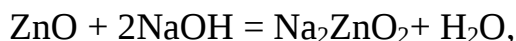
$$i = 2 \text{ А/дм}^2$$

$$t = 15 - 35 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Даний електроліт набув найбільшого поширення на виробництві через відсутність дефіцитних та токсичних компонентів, більш простий та стійкий за складом, має високу продуктивність. Вихід цинку за струмом практично не

змінюється і рівний приблизно 90 – 97%. Цинкатний електроліт має не гіршу розсіювальну здатність, ніж у ціанистих електролітах.

Основні реакції при утворенні комплексу цинкату:



Відношення концентрацій оксиду цинку до гідроксиду натрію повинно бути в співвідношенні 1 до 10. При недостатній концентрації лугу в прианодному шарі електроліту частина іонів цинку утворює нерозчинні форми гідроксидних сполук, які сприяють пасивації поверхні анода щільною пасивною плівкою.

Таким чином, в комплексних лужних електролітах цинкування необхідно ретельно підтримувати не тільки певну концентрацію кожного компонента, але і їх співвідношення в розчині. Наприклад, якщо концентрація NaOH знаходиться в оптимальному інтервалі, а концентрація іонів цинку в процесі експлуатації зростає, то змінилося співвідношення їх концентрацій. В результаті в прианодному шарі електроліту виникає нестача іонів OH^- для утворення цинкатного комплексу, і поверхня анода поступово покривається пасивною плівкою. Надмірна концентрація NaOH знижує вихід за струмом цинку, покриття стають губчастими.

Розрахуємо час нанесення цинкового покриття:

$$\tau = \frac{\delta \cdot d_m \cdot 60}{\text{Вс} \cdot k_{e/x} \cdot i_k} = \frac{9 \cdot 10^{-4} \cdot 7,133}{0,9 \cdot 1,22 \cdot 2 \cdot 10^{-2}} = 19,5 \text{ хв}$$

де d_m – густина цинку, г/см³; δ – товщина покриття, мкм; i – густина струму, А/дм²; $k_{e/x}$ – електрохімічний еквівалент цинку, г/(А·год).

Після електроосадження цинкового покриття електроди промивали в холодній проточній воді та запасивовано в розчинах, приведених в розділі 1.3.

Після пасивації електроди промивали у холодній проточній воді та перед сушінням - у теплій проточній воді за температури 40 – 50 °С. Для видалення

вологи з поверхні деталі висушували в спеціальних сушильних шафах за температури 60°C протягом 10 хв.

Для фінішної обробки електродів використовували наступні розчини (г/л):

Суміщений розчин освітлення-жовтої пасивації(хроматування):

CrO_3	5-20
HNO_3	2,5-4
Na_2SO_4	5-20

Блакитна пасивація(хромітування):

Cr_2O_3	25-35
HNO_3	до рН 1,3-1,4 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$)

Розчин фосфатування цинкових покриттів:

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	33-35
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	49-53
H_3PO_4	13-14

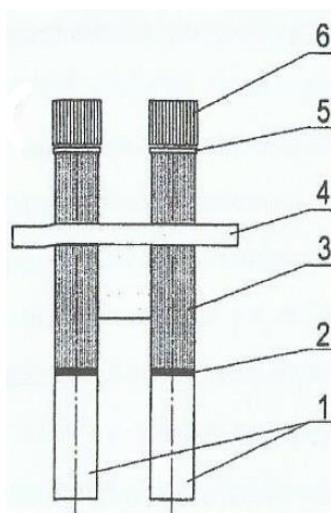
Для корозійних випробувань використовували стандартний розчин - 3% NaCl та 3% розчин морської солі: «Натуральна морська сіль» за ТУ У 24.5-32809889-001-2005 (для бальнеологічних процедур)): хлориди Cl^- (55,03 %), натрій Na^+ (30,59 %), сульфати SO_4^{2-} (7,68 %),магній Mg^{2+} (3,68 %), кальцій Ca^{2+} (1,18 %), калій K^+ (1,11 %), карбонати HCO_3^- (0,41 %), бром Br^- (0,19 %), борати BO_3^{3-} (0,08 %). Вміст у модельній морській воді активуючих корозію аніонів хлоридів Cl^- та сульфатів SO_4^{2-} , де він складає 38 мг/дм^3 вищий сотні разів, порівняно з водопровідною водою.

2.2 Проведення корозійних випробувань

Корозійні випробування проводили експресним методом поляризаційного опору за допомогою індикатора Р5126. Для оцінки відтворення результатів проводили три паралельних випробування за кімнатної температури (18-20 °С) в умовах природної аерації розчину.

Порядок роботи:

1. Електроди з нанесеним цинковим покриттям та відповідним видом пасиваційної обробки обережно, за допомогою фільтрувального паперу, не торкаючись пальцями поверхні, нагвинчували на утримувач і занурювали у досліджуваний розчин. Утримувач з електродами наведений на рис. 2.1.



1 – сталевий електрод; 2 – гумова прокладка; 3 – утримувач; 4 – кришка;
5 – контактна площадка; 6 – затискувач.

Рисунок 2.1– Датчик індикатора поляризаційного опору Р5126.

2. Кожен датчик підключається до однієї з пар контактної колодки приладу – індикатора Р5126 при реєстрації часу початку експозиції при зануренні датчика у відповідні розчини.

3. Послідовно, перемикаючи канали індикатора Р5621 кожні 2,5 хвилини, реєстрували значення R_p датчиків та час від початку досліду. Тривалість випробувань становила 90-95 хвилин.

2.3 Обробка результатів вимірювань

Отримані миттєві значення R_p в Ом (або в кОм) були перераховані на величини питомого поляризаційного опору $R_{p \text{ пит}}$ з урахуванням середньої площі зразка:

$$R_{p \text{ пит}} = R_{p_i} \cdot S_{\text{сер}}, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2,$$

де S - середня площа одного електрода ($S_{\text{сер}} = 6 \text{ см}^2$).

Результати дослідження наводили у вигляді графічних залежностей $R_{p \text{ пит}} = f(\tau, \text{хвилини})$.

Коефіцієнт пропорційності K між поляризаційним опором та швидкістю корозії $I_{\text{кор}}$ (див. формулу 1.6) являє собою константу датчика. Вона враховує електрохімічні параметри корозійного процесу, фізико-хімічні показники металу, геометричні розміри електрода і безрозмірні коефіцієнти:

$$K = \frac{A \cdot 8760 \cdot 10 \cdot 2 \cdot K_e}{\rho \cdot n \cdot F \cdot S} \quad (2.1)$$

де A – атомна маса металу (для цинку 65,38 г);

n – кількість електронів, в елементарному акті (2);

F – число Фарадея (26,8 А·год);

S – площа одного електрода (6 см²);

ρ – густина металу (7,85 г/см³) - для сталі; густина цинку 7,133 г/см³;

8760 – кількість годин у календарному році;

10 – перевідний розмірний коефіцієнт (см/мм);

2 – число електродів в електрохімічній комірці;

K_e – електрохімічний коефіцієнт пропорційності між R_p і $I_{\text{кор}}$ (В), рівний при корозії сталі з кисневою деполяризацією співвідношенню $b_a/2,3$, де b_a – тафелевський нахил анодної поляризаційної кривої ($b_k \rightarrow \infty$, тафелевський нахил катодної поляризаційної кривої).

$$K_e \text{ Zn} = 0.060/2.303 = 0.026 \text{ В}.$$

$$K \text{ Zn} = 65,38 \cdot 8760 \cdot 2 \cdot 10 \cdot 0,02609 / (7,133 \cdot 2 \cdot 26,8 \cdot 6) = 130 \text{ Ом} \cdot \text{мм/рік}.$$

З графічних залежностей $R_p = f(\tau, \text{хвилини})$ чисельним інтегруванням методом трапецій знаходили середньо-інтегральне значення поляризаційного опору, яке використовували для розрахунку швидкості корозії.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

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

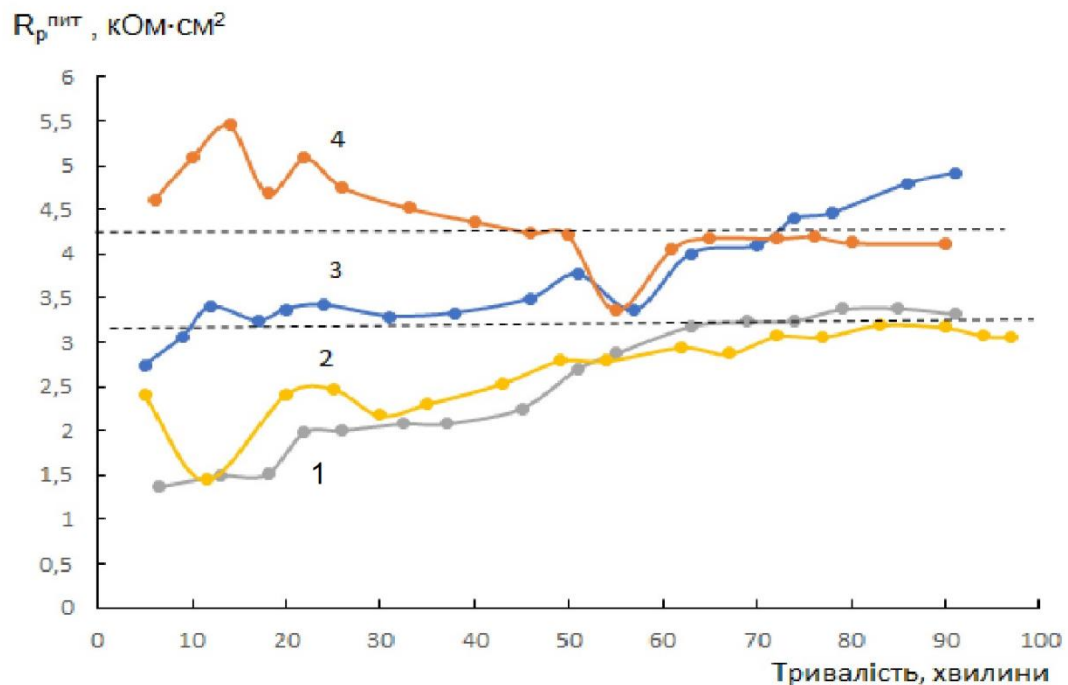
Оскільки метод R_p і обладнання дозволяють вимірювати показники на даний момент часу, то методичною особливістю оцінки його зміни в певній корозійній системі метал-розчин є тривалість випробування, що вимагає досягнення або недосягнення сталості корозійного процесу, яка в свою чергу пов'язана, зокрема, зі зміною потенціалу вільної корозії.

3.1 Порівняння характеристик металевого цинку та сталевих основи

Для встановлення поляризаційних характеристик зміни поляризаційного опору R_p в часі доцільно розглянути ці характеристики для металу основи – маловуглецевої сталі та металевого цинку.

Як видно з кривих залежностей зміни в часі $R_p^{\text{пит}} \text{ (Ом} \cdot \text{см}^2) = f(\tau)$ на рис.3.1, отриманих в паралельних дослідах для цинку (криві 1,2) та металу основи (сталь Ст20, криві 3,4), залежність питомого R_p в часі для цинку монотонно зростає, досягаючи сталості приблизно за 60 хвилин, а для металу основи в початковий період випробувань залежності суттєво різняться і мають більші коливання показників. Це пояснюється тим, що корозія сталі в нейтральному середовищі, яка перебігає з кисневою деполяризацією носить виражений нерівномірний характер з чітким поділом поверхні на катодні та анодні ділянки (рис. 3.2, а). Проте, за 60 хвилин випробувань показники R_p на двох різних парах електродів зближуються (криві 3,4). Тому можна вважати, що за такий час експозиції зразків

досягається стійкий стан корозії металевої підкладки в електролітичному середовищі, це можна підтвердити, вимірявши потенціал відкритого ланцюга або потенціал вільної корозії.



1, 2 – металевий Zn; 3,4 – сталь Ст20.

Рисунок 3.1 - Зміна питомого поляризаційного опору металевої основи (сталь 20) і металевих цинку в 3% NaCl за температури 25 °C.

Вигляд поверхні електродів металевих цинку, пошкодженого покриття та сталевих основи сталі Ст20 після випробувань (100 хвилин) після наведених на рис. 3.2. Корозія сталевих основи має чітко виражений нерівномірний характер з розподілом катодних та анодних (нижня частина електродів темного кольору, рис. 3.2а). На поверхні цинку видно сліди нерівномірної корозії у вигляді локальних виразок і точок (рис.3.2 б). Оскільки продукти корозії цинку в нейтральному розчині при відновленні молекул розчиненого кисню іт локальному підлученні поверхні за рахунок іонів OH^- складаються переважно з гідроксиду цинку, який білого кольору, то ці продукти непомітні неозброєним оком.



Рисунок 3.2 – Вигляд поверхні електродів давачів після випробувань в 3% NaCl за температури 25 °С : а - електроди зі сталі 20 після випробувань; б – цинк металевий (ліворуч) та електроди з пошкодженим цинковим покриттям (праворуч).

Таким чином, перераховуючи поляризаційний опір на швидкість корозії за відповідною формулою (1.3, розділ 1) ми визначили, що за результатами вимірювання швидкості корозії методом поляризаційного опору цинкове покриття кородує швидше за сталеву основу - 0,25 мм/рік на противагу 0,142 мм/рік.

3.2 Дослідження якісних і неякісних покриттів у середовищах різної агресивності

В даній роботі також було досліджено зміну поляризаційного опору в часі для гальванічних покриттів, які мали різну якість покриття. Результати порівняння корозійної стійкості покриттів однакової товщини з цинкатного електроліту і амонійно-хлоридного за зміною питомого R_p наведені на рис. 3.3. Випробування у водопровідній воді рН = 5,53 (кр.1) та в 3%-му розчині морської солі рН = 5,97 (кр 2) та 3% NaCl рН 6,5 – 6,8 проводили за температури навколишнього середовища $t = 14^{\circ}\text{C}$. Як видно з графічних залежностей, за час випробувань показники мають певну стабільність, однак, покриття з амонійно-хлоридного електроліту (кр. 3)

товщиною 6 мкм мають вдвічі нижчу стійкість, порівняно з покриттям товщиною 9 мкм з цинкатного електроліту.

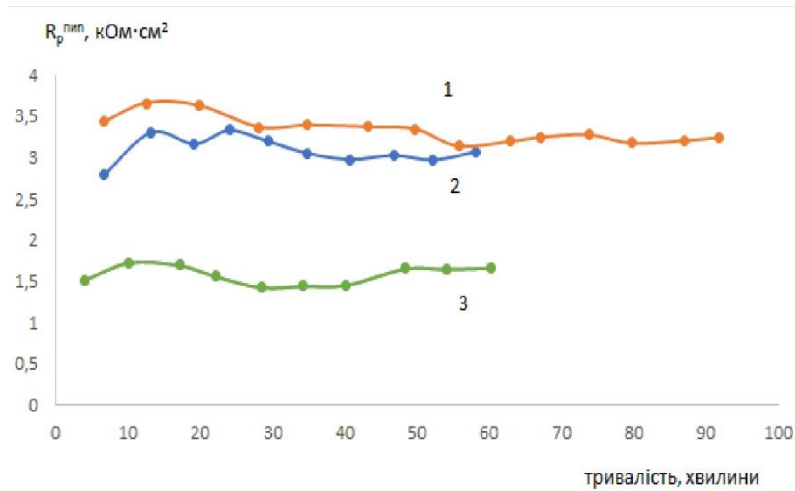


Рисунок 3.3 – Зміна питомого поляризаційного опору цинкового покриття товщиною 9 мкм з цинкатного електроліту 1 у водопровідній воді (1); 3% розчині морської солі (2); та товщиною 6 мкм з амонійно-хлоридного електроліту з Лікондою в 3% хлориді натрію (3).

Якщо порівняти отримані результати показників $R_p^{\text{пит}}$ на покриттях з товщиною ~ 9 мкм з даними роботи [37] для Zn покриттів з товщиною 6 мкм, отриманих з електролітів різного складу, то, відповідно для покриттів з більшою товщиною вони є вищими. Так, отримані в даній роботі значення $R_p^{\text{пит}}$ узгоджуються з даними [11], які були отримані в слабокислому розчині ((г/л): Na_2SO_4 -30; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 0.1; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ -1,0; pH 4.47) і знаходяться в межах від 0,4 кОм до 1,5 кОм за такий же проміжок вимірювань, тобто мають той же порядок.

Для аналізу та порівняння експериментальних даних на електродах з металевого цинку та гальванічного цинкового покриття різної якості, отриманого з амонійно-хлоридного електроліту з добавкою Ліконди у 3% NaCl, були визначені швидкості корозії з урахуванням коефіцієнту K , розраховані для цинку. Поверхня електродів перед випробовуванням була підготовлена однаково для кожного зразка. На графіках рис. 3.4 чітко видно, що швидкість корозії цинку є найнижчою, а неякісного покриття

(рис. 3.4, кр. 3) – найвищою, проте, з часом вона спадає, оскільки утворення продуктів корозії внаслідок місцевого підлуговуванні поверхні при відновленні розчиненого кисню у пошкодженнях покриття частково блокує дефекти покриття.

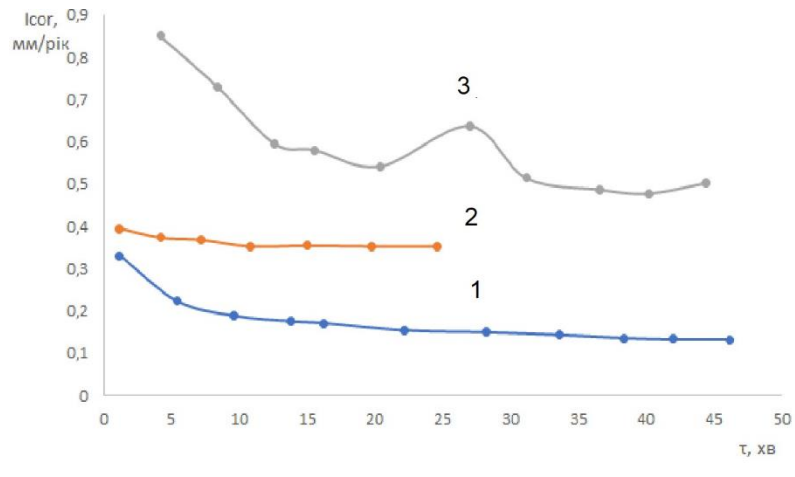


Рисунок 3.4– Залежності зміни швидкості корозії в розчині 3% NaCl для зразків цинку (1) та цинкового покриття товщиною 6 мкм (якісного (2) та неякісного (3)) з амонійно-хлоридного електроліту з добавкою Ліконди. Температура кімнатна 14 °С.

Таким чином, показано, що експресним методом поляризаційного опору можна визначати якість гальванічного покриття і проводити порівняльні дослідження.

3.3 Дослідження R_p покриттів з фінішною обробкою

Порівняльні результати проведених корозійних випробувань конверсійних покриттів, нанесених у пасивуючих розчинах для блакитної (хромітної), жовтої (хроматної) та фосфатної обробки наведені на рисунках 3.5, 3.6, 3.7. Наведені результати дослідження характеристик покриттів з різними видами пасивації були отримані на зразках, що були виготовлені на виробництві у різні дні. По перше, одразу слід відмітити, що питомий поляризаційний опір конверсійних

покривтів у декілька разів вищий, порівняно з покриттями без фінішної обробки, що є закономірним фактом.

Для конверсійного покриття з блакитною (хромітною) обробкою загалом можна відзначити, що показники R_p мають незначні коливання в часі (рис. 3.5), але показники зразків 1,3,4 протягом однієї години знаходяться на рівні 11-12 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$, а відмінність у показниках менше 10%, тобто в межах, прийнятних для корозійних вимірів згідно нормативних настанов. На зразку 2 відбувалось монотонне підвищення показників, які за період випробувань також досягли рівня 12 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$.

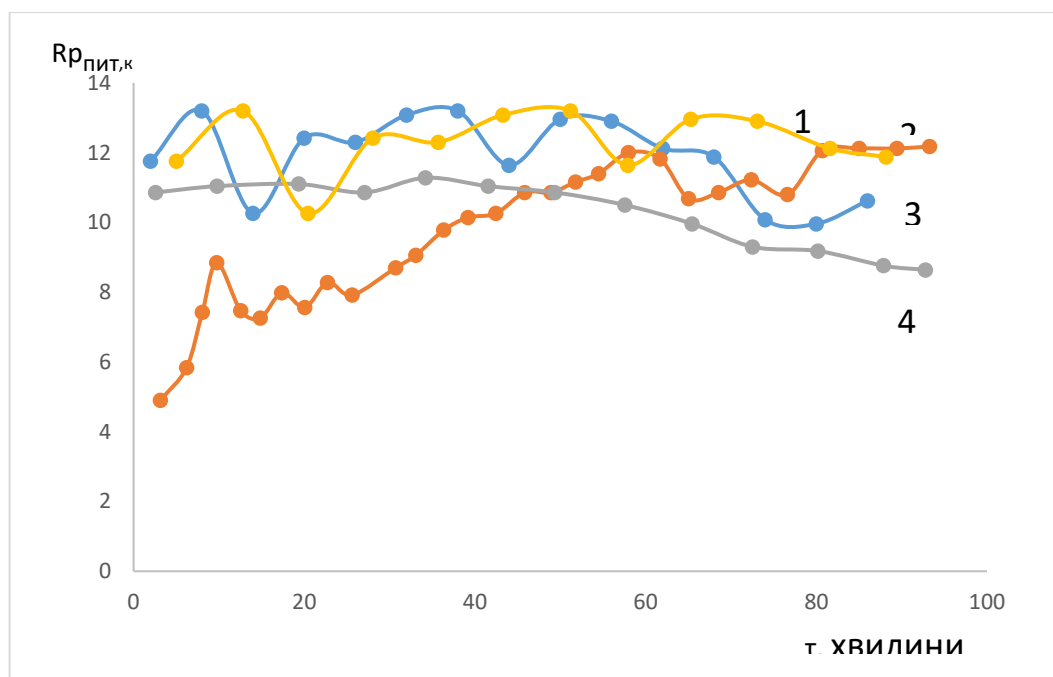


Рисунок 3.5 – Залежність поляризаційного опору цинкового покриття з хромітною пасиваційною плівкою від часу витримки в корозійному середовищі 3% NaCl.

Чутливість методу вимірювання миттєвих показників R_p дозволяє за короткий період часу визначити відмінності у характеристиках, які можуть бути пов'язаними як з нерівномірністю утвореної плівки, так і з її морфологічними особливостями.

Аналізуючи графіки поведінки цинкового покриття з хромітною пасиваційною плівкою (рис. 3.6) бачимо, що усталенні значення поляризаційного опору корозійного процесу в розчині 3% хлориду натрію знаходяться в діапазоні від 8,64 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$ до 12,18 $\text{кОм}\cdot\text{см}^2$, які близькі до

результатів на конверсійних плівках з утворенням хроматів (рис.3.5). Однак, миттєві значення R_p мають менші коливання в часі, що може свідчити про більшу стабільність утвореної хроматної плівки. В даному разі спостерігаємо більш близькі характеристики на трьох зразках (в межах 5-9 кОм·см²) і поступовий спад миттєвих показників на зразку (сіра крива).

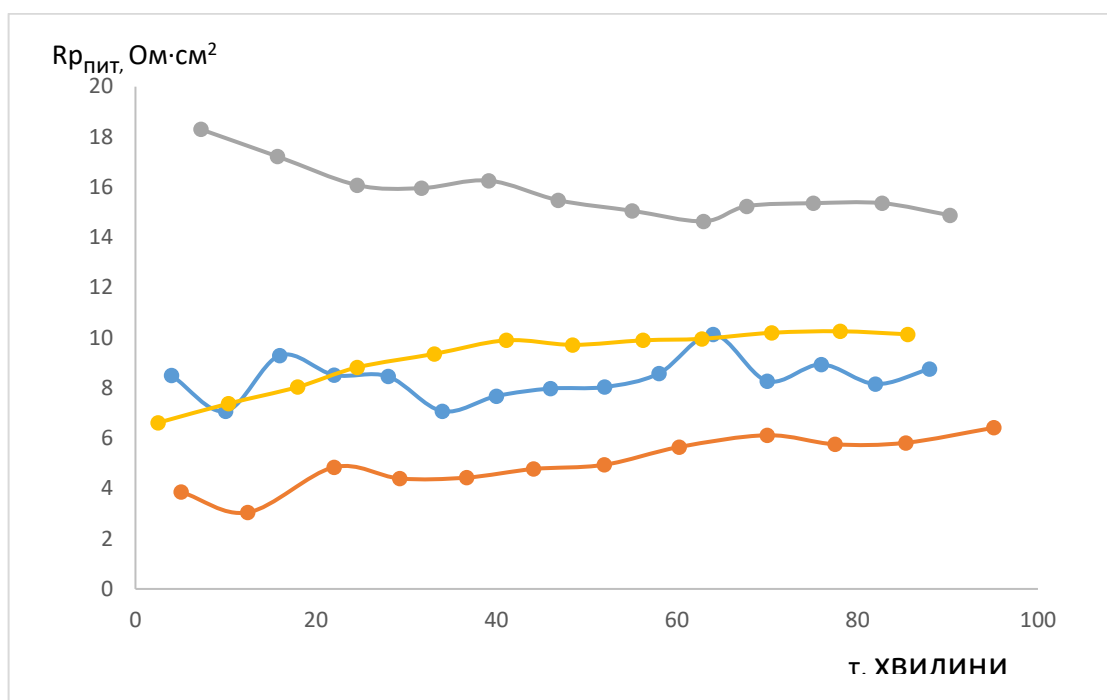


Рисунок 3.6 – Залежність поляризаційного опору цинкового покриття з хроматною пасиваційною плівкою від часу витримки в корозійному середовищі 3% NaCl

Це може бути зумовлено тим, що в складі пасиваційної плівки містяться одночасно сполуки Cr^{3+} та Cr^{6+} , які мають різні властивості та кількісні морфологічні співвідношення між собою, що є ключовим для визначення властивостей такого покриття, що узгоджується з висновками, які були наведені в роботах [3,31-33]. Як показано у цих роботах, товсті поверхневі шари, що утворюються під час нанесення конверсійних покриттів на основі $Cr(VI)$, вилуговують рухомі водні форми $Cr(VI)$, які можуть піддаватися відновленню на дефектах покриття з утворенням пасивуючого оксиду $Cr(III)$ (Cr_2O_3) залежно від локальної зміни поверхневого показника рН.

Розрахунок швидкості корозії за середньо-інтегральними значеннями R_p і за відповідною формулою (1.3), розділ 1)) показали, що зміна швидкості корозії цих конверсійних покриттів відповідно знаходиться в межах від 0,09 мм/рік до 0,064 мм/рік у стандартному розчині для корозійних випробувань 3% NaCl.

Відомо, що фосфатні конверсійні покриття на цинковій основі за рахунок своєї високопористої структури мають не такі високі захисні властивості, в порівнянні з хроматними та хромітними конверсійними покриттями, за рахунок більшого доступу корозійного середовища і відновника - розчиненого кисню до поверхні цинкового покриття. Що видно з кількісних характеристик питомого поляризаційного опору на цих покриттях, які знаходяться в межах 2 - 4 $\text{кОм} \cdot \text{см}^2$ (рис. 3.7).

Крім того, розчинність фосфатів цинку на три порядки вища, ніж у оксиду Cr (III), тому фосфатні шари мають тенденцію до розчинення і є менш стабільними порівняно з оксидами хрому. Цим можна пояснити такий хід залежності $R_{p_{\text{пит}}} - f(\tau)$ (рис. 3.7).

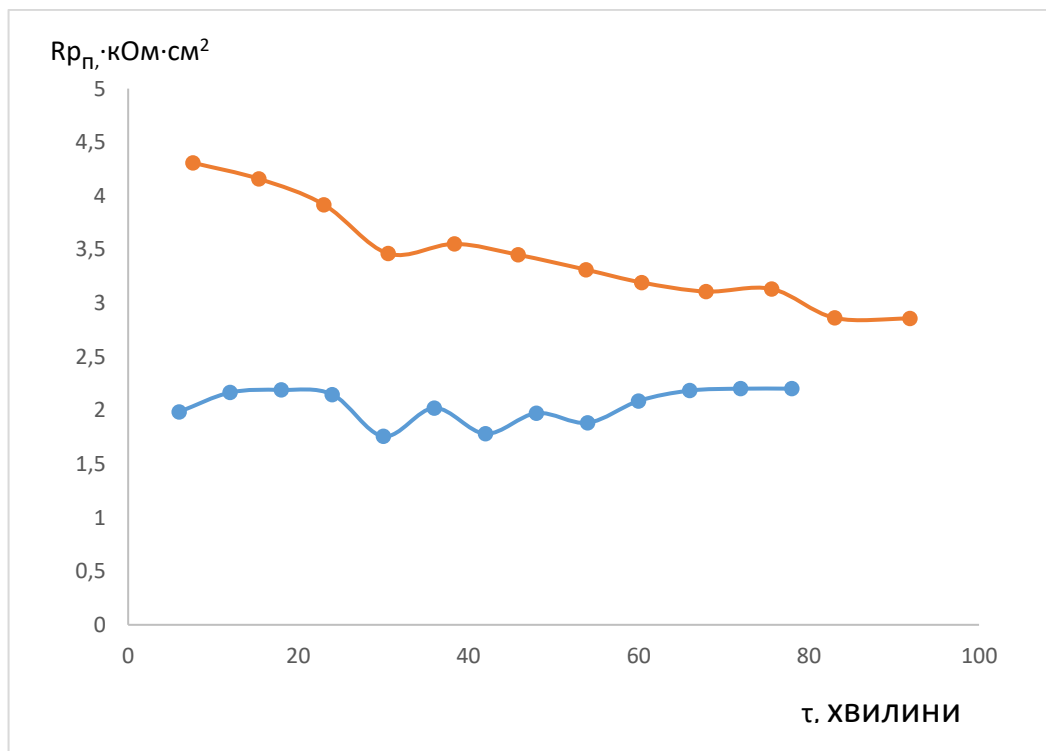


Рисунок 3.7 – Залежність поляризаційного опору цинкового покриття з фосфатною пасиваційною плівкою від часу витримки в корозійному середовищі 3% NaCl

3.4 Дослідження зміни R_p покриттів з фінішною обробкою у середовищі модельної морської води

Морська вода (модельний 3% розчин) як корозійно-агресивне середовище суттєво відрізняється своїм катіонно-аніонним складом, оскільки крім хлоридів містить аніони: (SO_4^{2-} (7,68 %); гідрокарбонати HCO_3^- (0,41 %), борати BO_3^{3-} (0,08 %), бром Br^- (0,19 %); катіони Na^+ (30,59 %), Mg^{2+} (3,68 %), Ca^{2+} (1,18 %), K^+ (1,11 %). Взаємодія поверхневої конверсійної плівки з катіонами та аніонами середовища безумовно впливатиме на характеристики зміни поляризаційного опору в часі $R_p^{\text{пит}} (\text{Ом} \cdot \text{см}^2) = f(\tau)$

Як показали дослідження з порівняння динаміки розчинення конверсійних плівок на основі оксиду Cr_2O_3 та хромату, стійкість плівок у хлориді натрію і модельній морській воді суттєво відрізняється (рис. 3.8, 3.9). Так, зокрема початкові значення $R_p^{\text{пит}}$ на початку корозії практично однакові (близько 11 $\text{кОм} \cdot \text{см}^2$), однак в модельній морській воді вони більш стрімко спадають у перші 30 хвилин випробувань, знижуючись до рівня 7 $\text{кОм} \cdot \text{см}^2$.

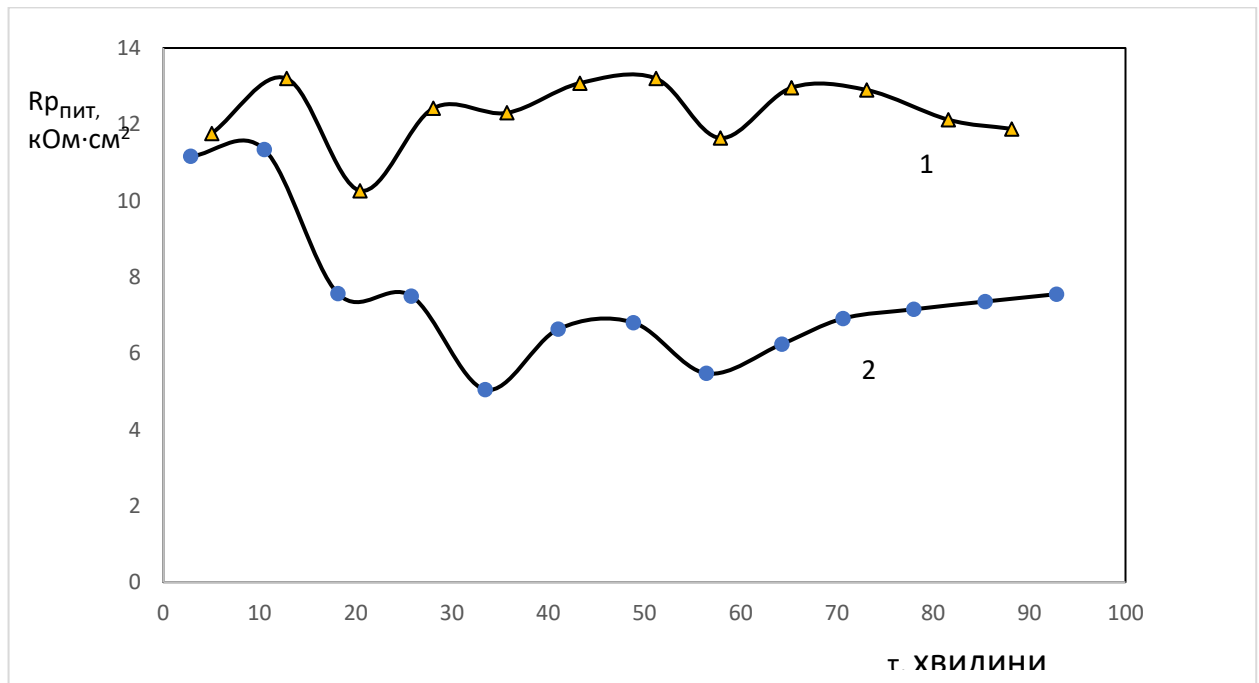


Рисунок 3.8 – Залежність $R_p^{\text{пит}} (\text{кОм} \cdot \text{см}^2) = f(\tau)$ для хромітної пасивації в 3% хлориді натрію (1) та в модельній морській воді (2).

Початкові значення $R_{p\text{пит}}$ на хроматній конверсійній плівці у морській воді набагато вищі, ніж у 3% хлориді натрію (рис. 3.9), однак за півгодини випробувань вони також спадають, знижуючись майже у 2 рази, тобто розчинення плівки у морській воді прискорюється на відміну від розчину хлориду натрію, де показники залишаються на сталому рівні близько $8 \text{ кОм}\cdot\text{см}^2$ протягом всього терміну випробувань.

При обробці цинкового покриття у фосфатному пасивуючому розчині (сіра пасивація) утворюються найбільш поруваті плівки, як було сказано вище.. Однак, у 3% модельній морській воді (рис. 3.10, крива 3) показники R_p пит за перші 60 хвилин поступово зростають, майже у 1,5 рази, порівняно з показниками у 3% хлориді натрію. Потім починають знижуватись, залишаючись, проте, вищими за показники в хлориді натрію. Тобто, процеси катіонно-аніонної поверхневої взаємодії у розчині морської води потребують додаткового дослідження із застосуванням раманівської спектроскопії поверхневої плівки, причому, її склад і структура можуть змінюватись з часом, враховуючи корозійні окисно-відновлювальні реакції, локальну поверхневу зміну рН, адсорбційно-хімічну взаємодію між складовими води і поверхневими сполуками. Таким чином всі ці чинники будуть впливати на стійкість поверхневого бар'єру на цинку і хід залежності $R_{p\text{пит}} - f(\tau)$.

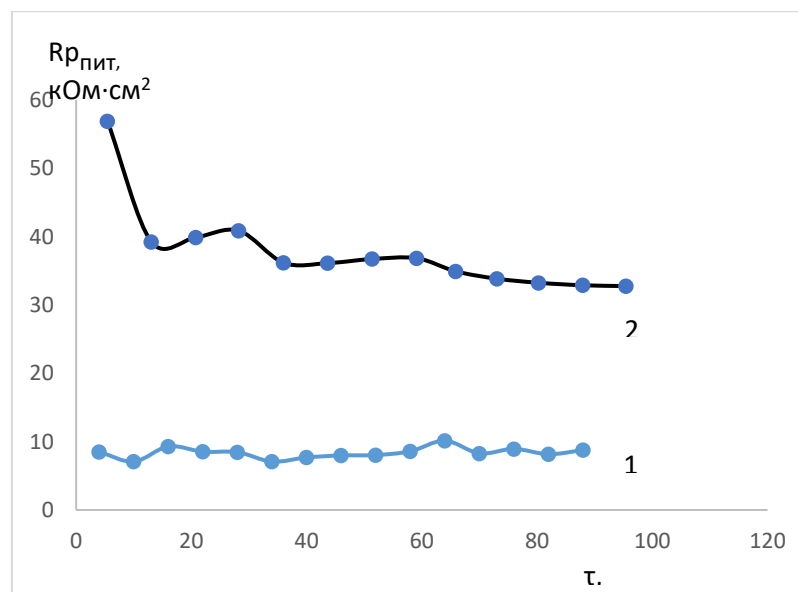


Рисунок 3.9– Залежність $R_{p\text{пит}} (\text{кОм}\cdot\text{см}^2) = f(\tau)$ для жовтої хроматної пасивації в 3% хлориді натрію (1) та в модельній морській воді (2).

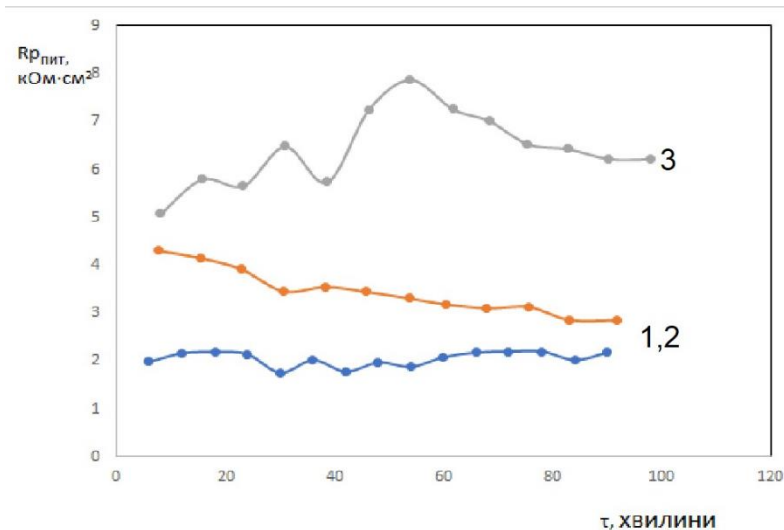


Рисунок 3.10 - Залежність $R_{p_пит}$ (Ом·см²) = $f(\tau)$ для фосфатної пасивації в 3% хлориді натрію (1,2) та в модельній морській воді (3).

Таким чином, експресним неруйнівним електрохімічним методом ми отримали певні залежності та кількісні характеристики, що можуть визначати корозійну стійкість покриттів та ефективність їх фінішної обробки в агресивному корозійному середовищі. За даними вимірювань поляризаційного опору (середніми, усталеними показниками R_p з урахуванням коефіцієнту перерахунку K для $Zn = 130$ Ом·мм/рік за формулами (1),(2) була розрахована швидкість корозії гальванічних покриттів I_{cor} у агресивних середовищах, яка наведена в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Результати визначення швидкості корозії за усталеними показниками R_p за 60 хвилин випробувань в розчині хлориду натрію та модельній морській воді

№ п/п	покриття/фінішна обробка	R_p усталене, Ом	I_{cor} , мм/рік
	Zn метал, 25 °C	535	0,243
	Zn метал, 14 °C	978	0,133
1	Zn+блакитна пасивація 1(3% NaCl)	1990,357	0,065315

	Zn+блакитна пасивація 2 (3% NaCl)	1668,891	0,077896
	Zn+блакитна пасивація 3 (3% NaCl)	1727,373	0,075259
	Zn+блакитна пасивація 4 (3% NaCl)	2060,721	0,063085
	Zn+блакитна пасивація 5 (3% розчин модельної морської води)	1214,688	0,107023
2	Zn+жовта пасивація 1 (3% NaCl)	1391,321	0,093436
	Zn+жовта пасивація 2 (3% NaCl)	838,420	0,155053
	Zn+жовта пасивація 3 (3% NaCl)	2634,243	0,049350
	Zn+жовта пасивація 4 (3% NaCl)	1543,239	0,084238
	Zn+жовта пасивація 5 (3% розчин модельної морської води)	6195,039	0,020984
3	Zn+фосфатна пасивація 1 (3% NaCl)	341,821	0,380315
	Zn+фосфатна пасивація 2 (3% NaCl)	570,935	0,227696
	Zn+фосфатна пасивація 3 (3% розчин модельної морської води)	1081,782	0,120172

4 РОЗРОБКА СТАРТАП – ПРОЄКТУ

4.1 Визначення сутності власної розробки. Стартові характеристики розробки

У сучасному світі, коли промисловість стикається з необхідністю підвищення ефективності виробництва та зменшення витрат, методи неруйнівного контролю корозійної стійкості матеріалів відіграють критичну роль. Корозія металів і гальванічних покриттів не тільки призводить до економічних втрат, але й створює серйозні ризики для безпеки та навколишнього середовища.

Метод поляризаційного опору є інноваційним рішенням, яке забезпечує швидку, точну та неруйнівну оцінку корозійної активності металевих поверхонь. Цей підхід дозволяє не лише зменшити витрати на тестування, але й забезпечити гнучкість у застосуванні для різних типів покриттів і середовищ.

Головна мета проєкту — розробити стандартизовану методику та модифікації технічного пристрою для вимірювання поляризаційного опору, що дозволять:

- Стандартизувати методику для широкого застосування у промисловості.
- Інтегрувати пристрій у лабораторії підприємств для підвищення продуктивності.
- Забезпечити високу точність та економічну ефективність тестувань.

Визначення сутності власної розробки було з'ясовано завдяки питанням «4 що» (табл. 4.1) та вказані стартові характеристики розробки у табл. 4.2.

Таблиця 4.1 – Сутність розробки через питання «4 що»

Питання	Відповіді
Що є?	Експресний метод оцінки корозійної стійкості для гальванічних покриттів з розробленням стандартної методики, основою якої є аналог – ДСТУ 3895-98 –Інгібітори корозії для водних систем. Електрохімічний метод визначення захисної здатності- діючий
Що якщо?	Якщо використовувати даний метод при визначенні поляризаційного опору для гальванічних покриттів у різних агресивних середовищах, включно з атмосферним, то висновок щодо результатів стійкості покриття в даному середовищі можна зробити за відносно короткий термін (0,5 – 1,5 год), на відмінну від інших вже існуючих довготривалих методів.
Що вау?	Метод дозволяє експресно визначати корозійну стійкість покриття, не руйнуючи його.
Що робити?	Знайти необхідні патенти, розробити детальну методику проведення дослідження, розробити науково-технічну документацію(НТД) та поширити на промислових гальванічних підприємствах у заводських лабораторіях.

Таблиця 4.2 – Стартові характеристики розробки

Характеристика	Розкриття характеристики
Об'єкт розробки	Нормативно-технічний документ (НТД) для застосування методу поляризаційного опору та приладу на його основі для експресної оцінки протикорозійної ефективності гальванічних покриттів
Суб'єкт розробки	Розробник, автор
Потреба яку задовольнить розробка	
-у споживача	Придбання і застосування НТД надасть можливість визначення корозійної стійкості гальванічного покриття за дуже короткий термін, швидкий аналіз експлуатаційних можливостей деталей в різних агресивних середовищах, що в результаті дозволить масштабувати виробництво покриттів для деталей спеціального призначення та прогнозувати термін їх придатності .
-у виробника	Введення широкого вжитку та поширення методу в межах Вітчизняного виробництва з майбутнім виходом на світовий ринок
Група товарів, до яких буде належати розробка	Товари проміжного споживання
-у вітчизняній класифікації	Товари проміжного споживання
-у міжнародній класифікації	Оброблення матеріалів

4.2 Аналіз ринків для наукової розробки

На сучасному етапі розвитку науки та техніки на ринку представлено широкий спектр методів для моніторингу швидкості корозії. Вони умовно поділяються на якісні та кількісні. Якісні методи дозволяють визначити лише факт наявності корозійних процесів, однак не дають змоги оцінити їх кінетику чи інтенсивність. Натомість кількісні методи забезпечують точні дані про швидкість корозії, що робить їх ключовими для дослідження та контролю в промисловості.

Порівняння методів моніторингу корозії доцільно здійснювати лише серед кількісних підходів, які дозволяють отримати чисельні характеристики процесів. До них належать такі основні методи:

- Вимірювання зменшення товщини матеріалу за одиницю часу. Цей метод передбачає моніторинг втрат товщини металу внаслідок корозії. Він використовується для оцінки швидкості деградації матеріалів у реальних умовах експлуатації. Основна перевага методу полягає в його відносній простоті, але для високоточного контролю потрібне спеціалізоване обладнання, наприклад ультразвукові товщиноміри.

- Зміна маси металу, віднесена до одиниці поверхні за одиницю часу. Цей метод, відомий як гравіметрія, базується на вимірюванні втрат маси матеріалу через корозію. Він широко використовується у лабораторних умовах і забезпечує високу точність для рівномірної корозії. Однак його застосування обмежується складністю отримання результатів у польових умовах.

- Об'єм газу, що виділяється або поглинається в процесі корозії, віднесений до одиниці поверхні за одиницю часу. Волюмометрія використовується для оцінки корозії у середовищах, де виділяються гази, наприклад водень чи кисень. Метод дозволяє кількісно оцінити інтенсивність процесу та є ефективним для аналізу хімічно активних середовищ. Його точність залежить від коректності вимірювань об'єму газу та стабільності умов експерименту.

- Густина електричного струму, що відповідає інтенсивності корозійного процесу.

Електрохімічні методи базуються на вимірюванні струму, який проходить через систему під час корозії. Цей підхід забезпечує точні дані про швидкість процесу та є одним із найпоширеніших у дослідженнях корозії. Він дозволяє вивчати кінетику процесу і використовувати ці дані для створення прогнозів щодо довговічності матеріалів.

- Зміна певних властивостей матеріалу за час корозії.

Наприклад, можна вимірювати зміну електричного опору, світловідбивної здатності чи механічних характеристик. Такі методи є ефективними для матеріалів із комплексною структурою, де корозійні процеси впливають на різні фізико-хімічні властивості. Вони часто застосовуються для дослідження нових покриттів або композитів.

Таблиця 4.3 порівнює чотири основні методи, які використовуються для оцінки корозійної стійкості металів і покриттів – гравіметрія, волюмометрія, вольтамперометрія та метод поляризаційного опору. Дані включають ключові параметри: швидкість аналізу, вартість обладнання, неруйнівність та точність.

Таблиця 4.3 Порівняння основних методів корозійного контролю

Метод	Швидкість аналізу	Вартість обладнання	Неруйнівність	Точність
Гравіметрія	5–10 днів	Середня	Ні	Середня
Волюмометрія	1–3 дні	Середня	Ні	Середня
Зняття поляризаційних кривих	1–2 дні	Дуже висока	Частково	Висока
Поляризаційний опір	0,5–1,5 години	Середня	Так	Висока

Дані методи часто вимагають застосування досить вартісного, спеціального обладнання, яке не завжди дозволяє отримати об'єктивні дані про стійкість гальванічного покриття до корозії. Тому перспективним методом для впровадження є метод поляризаційного опору, за рахунок його чутливості, часу проведення досліджень та неруйнівності.

В основі методу поляризаційного опору лежить гальвано- або потенціостатична поляризація електродів датчика імпульсним струмом. На кафедрі технології електрохімічних виробництв НТУУ «КП» к.т.н. Ю.С. Герасименко, під керівництвом чл.-кор. Л.І. Антропова НАНУ розроблено метод двохелектродного вимірювання поляризаційного опору [51], на основі якого спільно з ВО «Точелектроприлад» розпочато виробництво серії портативних індикаторів поляризаційного опору (P5035, P5126) для вперше в м. Києві (Україна). Модифікований прилад P5126 на основі гальваностатичної поляризації імпульсним струмом електродів двохелектродного датчика з металів або сплавів контрольованого обладнання дозволяє визначати поляризаційний опір і оцінювати зміну в часі корозійної активності металевого обладнання на місці в технологічно агресивному середовищі.

Аналіз загроз і можливостей зовнішнього середовища проаналізовано у табл. 4.4., а внутрішнього у табл. 4.5.

Таблиця 4.4 – Аналіз загроз і можливостей зовнішнього середовища

	Загрози	Можливості
Економіка		
Постійне дорожчання обладнання, сировини й матеріалів	Витрати на пошук нових постачальників дешевшої сировини та обладнання	Використання вітчизняної сировини та обладнання, що веде до зниження вартості товару

Продовження Таблиці 4.4

Промисловий шпiонаж	Збитки підприємства	Зміна персоналу
Поява нових конкурентів на ринку	Зменшення попиту продукції	Стимулювання до розвитку підприємства в напрямку актуальних потреб споживачів
Політика		
Виникнення політичних перешкод у співпраці з деякими іноземними споживачами	Менший попит на продукцію	Вихід на новий ринок
Науково-технічний прогрес		
Поява досконаліших технологічних рішень	Залежність від інновацій	Впровадження новітніх технологій у виробництво

Для оцінки можливості підприємства як об'єкт для впровадження інноваційної технології продукту необхідно проаналізувати його внутрішнє середовища та визначити сильні й слабкі сторони в процесі реалізації проєкту (табл. 4.5).

Табл. 4.5 – Аналіз переваг та недоліків внутрішнього середовища

	Переваги	Недоліки
Інтелектуальна власність	Висока чутливість методу, відсутність приладів-аналогів в Україні	Нова система вимірювань, необхідність метрологічного атестування приладу
Люди	Наявність кваліфікованих кадрів	Зростання собівартості через більшу заробітну плату працівникам та оплату сертифікації ДП «УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ»

Продовження Таблиці 4.5

Стан основних засобів	Використання потриманої техніки забезпечує перевіреність її часом, повну комплектацію та досвід у роботі з нею та ремонт	Відносна зношеність обладнання, що зменшує її строк служби
Партнери	Пошук нових інвесторів	Ненадійність ключових партнерів

4.3 Визначення основних критеріїв оцінки власної наукової розробки ринком

Перелік характеристик, за якими порівнюють методи у профільному ВЕД (метод поляризаційного опору) базується на (табл. 4.6):

- Тривалість вимірювання:

Швидкість аналізу є критичною для підприємств із безперервним виробничим циклом. Розробники підкреслюють можливість інтеграції методу у швидкі виробничі процеси.

- Цілісність покриття:

Відсутність руйнування зразків дозволяє зберегти їх у початковому стані. Це особливо важливо для підприємств, які працюють із дорогими матеріалами.

- Простота реалізації методу:

Метод простий у використанні як для наукових цілей, так і для промислового впровадження. Підприємства отримують можливість швидкого навчання персоналу та низькі витрати на обладнання.

- Точність отриманих результатів:

Точність є важливим фактором для обох сторін. Для розробників це підтвердження ефективності, а для підприємств – гарантія якості продукції та відповідності регуляторним стандартам.

Таблиця 4.6 Оцінка методу поляризаційного опору за ключовими критеріями

Характеристика	Опис, сутність	З позиції розробника	З позиції підприємства
Тривалість вимірювання	Метод забезпечує отримання результатів за 0,5–1,5 годин, що є оптимальним для виробничих процесів.	Швидкий аналіз дозволяє проводити більше тестів за одиницю часу.	Забезпечує зменшення часу простою обладнання.
Цілісність покриття	Метод є неруйнівним, зберігає якість та придатність зразка для подальшої експлуатації.	Підвищує точність досліджень без додаткових витрат на зразки.	Дозволяє використовувати зразки повторно, економлячи ресурси.
Простота реалізації методу	Використовується стандартне обладнання з мінімальною підготовкою зразка та персоналу.	Зручний у реалізації, потребує мінімальних інвестицій у навчання.	Зменшує витрати на впровадження та навчання персоналу.
Точність отриманих результатів	Метод забезпечує високу точність, що відповідає потребам промисловості та наукових досліджень.	Забезпечує достовірні результати, які можна використовувати у стандартах.	Підвищує якість продукції завдяки точному контролю.

Метод Шонфільда

Використовуючи метод Шонфільда будуємо таблицю методів та показників, за якими визначатимуться ключові фактори успіху проекту (табл. 4.7).

Таблиця 4.7 Метод Шонфільда

Характеристика	Коеф. вагомості	Конкурент/оцінка				
		Метод фіксації зменшення товщини матеріалу в одиницю часу;	Метод зміни маси металу, віднесе на до одиниці поверхні за одиницю часу	Метод визначення об'єму газу, що виділився (або поглинувся) в ході корозії віднесени до одиниці поверхні за одиницю часу	Метод визначення густини електричного струму, що відповідає інтенсивності даного корозійного процесу	Власний метод
1. Час, год	0,25	2	2	4	4	5
2. Простота технології	0,15	5	4	3	3	4
3. Цілісність покриття, візуально	0,25	2	2	3	4	5
4. Ціна, грн	0,2	3	4	4	4	3
5. Точність методу, %	0,15	5	3	4	5	5

Результат за методом Шонфільда показано на графіку (рис. 4.1).

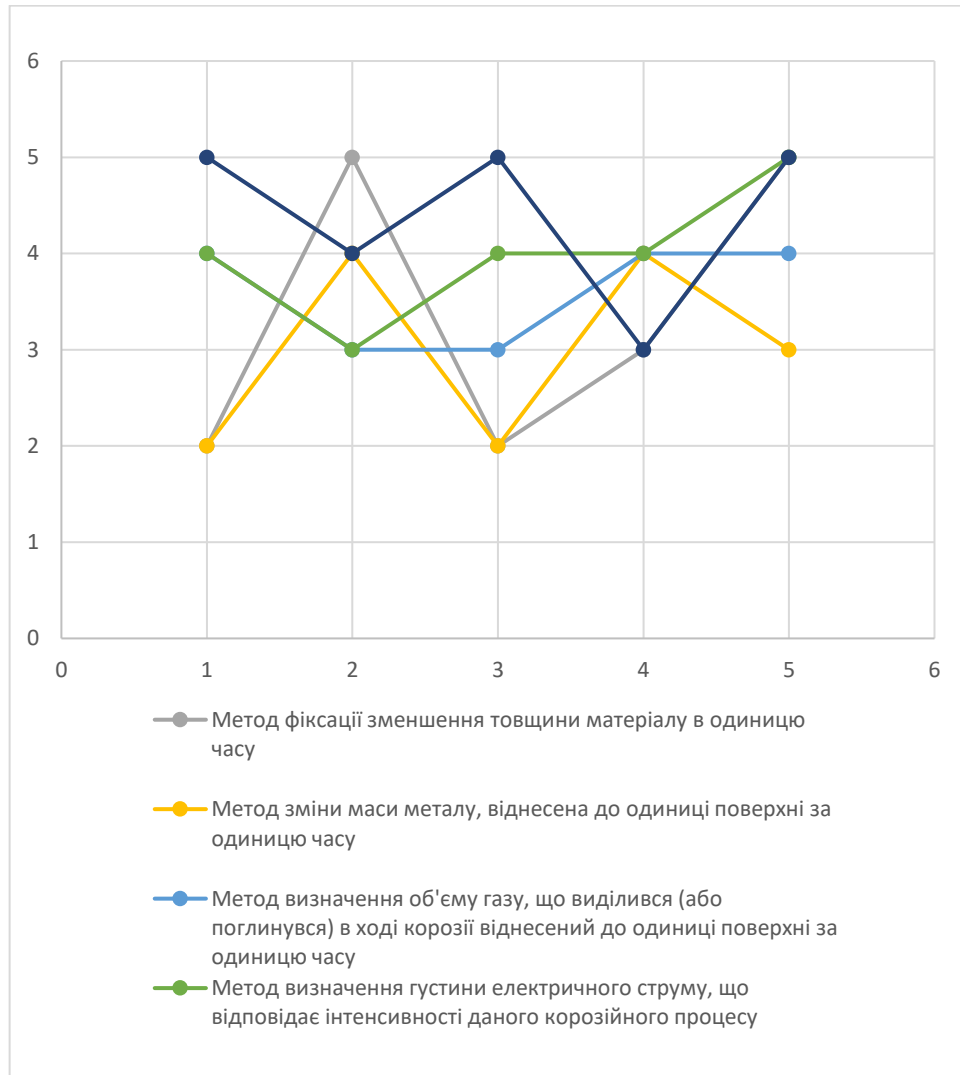


Рисунок 4.1. Порівняння ключових факторів успіху для методів – конкурентів та власної розробки

Висновок: аналіз графіку показує що для розробки ключовим фактором час, цілісність покриття та точність. Також ріст показника ціни та удосконалення технології буде новим фактором успіху.

4.4 Бізнес – модель процесу комерціалізації

Таблиця 4.8 Основні елементи бізнес моделі

Елемент	Опис
Продукт	Стандартизована методика + модифікований пристрій для вимірювання поляризаційного опору.
Цільовий ринок	Металургійні, енергетичні підприємства, водопровідні станції, дослідницькі лабораторії.
Ключові партнери	Інженерні компанії, лабораторії сертифікації, університети, постачальники компонентів.
Ключові ресурси	Експерти з корозії, інженери-розробники, виробниче обладнання, фінансування.
Ціннісна пропозиція	Швидкі, точні та стандартизовані вимірювання поляризаційного опору, економія ресурсів.
Канали збуту	Прямі продажі, партнерські дистриб'ютори, онлайн-продажі, галузеві виставки.
Структура доходів	Продаж пристроїв, ліцензування методики, сервісне обслуговування.
Структура витрат	Розробка методики, модифікація пристрою, виробництво, маркетинг, підтримка клієнтів.

4.5 Аналіз зовнішнього та внутрішнього середовища для процесу комерціалізації розробки

Головний інвестор розробки – замовник: Інвестором може бути провідне підприємство в галузі виробництва металів та покриттів (включаючи іноземні –Японія, Китай)

Умови договору з інвестором: Інвестору пропонується надання безкоштовно ліцензії на користування патентом на 7 років, за умови компенсування усіх капіталовкладень на проведення дослідів і реєстрації патенту. Розробнику належать всі права на патент.

Продовження Таблиці 4.9

Зниження рівня освіти	1) Відсутність розробки нових технологій. 2) Відсутність кваліфікованого персоналу.	Низька, 25%	0,3	Менша заробітна плата для працівників	Низька, 15%	0,1
	Загрози			Можливості		
	Сутність загрози	Ймов. настання	Вплив на цінність розробки	Сутність можливості	Ймов. настання	Вплив на цінність розробки
Науково-технічний прогрес						
1. Нова технологія виробництва	Застаріла наявна технологія виробництва	Висока, 70%	0,7	Модернізація застарілої технології виробництва.	Висока, 75%	0,8
2. Нове обладнання	Використання застарілого обладнання	Висока, 70%	0,8	Вдосконалення існуючої схеми виробництва за рахунок нового обладнання.	Висока, 80%	0,9

Таблиця 4.10 – Аналіз факторів внутрішнього середовища

Фактор	Недоліки	Оцінка	Переваги	Оцінка
Конкуренти	Зниження попиту на розробку	0,7 (допустимо)	Можливість виходу на нові ринки	0,8 (допустимо)
Постачальники	1. Можливість труднощів при підписанні договорів із постачальниками. 2. Збільшення цін на обладнання та сировину.	0,3 (мало ймовірно) 0,8 (допустимо)	Поява нових матеріалів на ринку, розробка нового обладнання, технологій.	0,8 (допустимо)
Посередники	1. Співпраця з посередниками збільшить витрати на матеріали. 2. Збільшення можливості знайти оптимальний варіант обладнання для очистки води	0,4 (мало ймовірно) 0,7 (допустимо)	Забезпечення технічної підтримки після впровадження технології.	0,7 (допустимо)
Споживачі	1. Необхідність зміни технології через зміну складу води.	0,8 (допустимо)	Впровадження нових технологій для задоволення якомога більшої кількості споживачів	0,8 (допустимо)

Перелік ризиків проєкту комерціалізації розробки представлено в таблиці 4.11

Таблиця 4.11 – Оцінка ризиків безпосередньо розробки

Ризики	Коефіцієнт впливу на дохід
1. Комерційні ризики: - конкуренти з нижчою ціною - відсутність інформації про підприємство - відсутність споживчого попиту на даний вид продукції - страхові витрати	0,80 0,65 0,95 0,35
2. Організаційні ризики: - складність із забезпеченням робочої групи кадрами необхідної кваліфікації - проблеми своєчасного постачання матеріально-технічних ресурсів	0,50 0,60
3. Технічні ризики: - необхідність конструкторського доопрацювання елементів обладнання в процесі виробництва - необхідність доопрацювання в процесі виробництва технології виготовлення продукції	0,80 0,30
4. Фінансові ризики: - Інфляція - Ризик неплатоспроможності споживачів	0,95 0,25
5. Форс-мажори	0,4

4.5 Стратегія виходу на ринок

Етап	Діяльність	Термін
Розробка методики	Створення стандарту та його сертифікація.	6 місяців
Виробництво пристрою	Розробка та тестування модифікованого пристрою.	9 місяців
Перші продажі	Вихід на цільовий ринок через партнерів і виставки.	12 місяців
Масштабування	Залучення дистриб'юторів і розширення виробництва.	18 місяців

ВИСНОВКИ

1. В магістерській роботі цинкові покриття та конверсійні плівки на основі сполук Cr^{3+} , Cr^{6+} та фосфату цинку нанесені в промислових умовах за технологією, що використовується на виробництві.

2. Експресним методом поляризаційного опору в лабораторних умовах визначено кількісні характеристики зміни поляризаційного опору в часі на сталевій основі (сталь 20), на цинковому покритті товщиною 9 мкм, нанесеному з цинкатного електроліту, на конверсійних плівках хромітної, хроматної та фосфатної пасивації в розчині 3% NaCl та 3% модельному розчині морської солі.

3. Отримано кількісні характеристики корозійної стійкості металевого та конверсійних покриттів, розрахованих на основі середньо-інтегральних показників поляризаційного опору, виміряних протягом 100 - 120 хвилин корозійних випробувань.

4. Встановлено, що найкращий захисний ефект мають хромітні конверсійні пасиваційні плівки. Найнижча корозійна стійкість була у фосфатних пасиваційних покриттів, що пов'язане з його високою пористістю.

5. Виявлено суттєву відмінність у корозійній стійкості пасивних плівок у 3% розчині морської солі та 3% хлориді натрію. Додаткові дослідження структури і складу утворених плівок, залежність стійкості поверхневих сполук від локальної зміни рН, вибіркова конкурентна адсорбція або вилуговуваність при взаємодії катіонів та аніонів, які є складовими морської води, можуть дати пояснення стосовно механізму росту або розчинення таких плівок.

6. На відміну від стандартизованого методу випробування в камері сольового туману експресний метод дозволяє кількісно визначити корозійну стійкість покриття за 60 -150 хвилин випробувань в розчині 3% хлориду натрію.

7. Розроблено стартап-проект на тему: «Розробити стандартизовану методику та модифікації технічного пристрою для вимірювання швидкості корозії методом поляризаційного опору»

8. Вивчення кореляції між корозійною стійкістю покриттів та параметрами технологічних процесів їх нанесення є перспективним напрямом досліджень для

подальшого застосування результатів при розробленні нормативної документації для застосування електрохімічного методу R_p в якості експресного методу контролю корозійної тривкості покриттів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- 1) Плудек В. В. Захист від корозії на стадії проектування / В. В. Плудек— М.:Мир, 1980.— 438 с.
- 2) Лошкарьов Ю.М, Коваленко В.С. Електролітичне цинкування: монографія. — Дніпропетровськ: Вид-во ДДУ, 1994. 224 с.
- 3) Thomas S., Birbilis N., Venkatraman M. S., Cole I. S. (2013). Self-repairing oxides to protect zinc: Review, discussion and prospects. Corrosion Science. 69, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.011>
- 4) ISO 2081. Metallic and other inorganic coatings – electroplated coatings of zinc with supplementary treatments on iron or steel. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization. [To replace ISO 2081:2008; valid from 2018-02] View. officer.UK: BSI,2018. 11 p.
- 5) DSTU 4042:2004. Kripylni vyroby. Pokryttia elektrolitychni. [Fastening products. Electrolytic coatings] [To replace ISO 9227:2017; valid from 2022-11] View. Officer UK: BSI,2004. 233 p.
- 6) ISO 9227: 2022. Corrosion test in artificial atmospheres – Salt spray tests.[To replace ISO 9227:2017; valid from 2022-11] View. Officer. UK: BSI,2022. 233 p.
- 7) ISO 4628-2:2016. Paint sand varnishes — Evaluation of degradation of coatings — Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance — Part 2: Assessment of degree of blistering [To replace ISO 4628-2:2003; valid from 2016-01] View. Officer UK: BSI,2016].
- 8) ASTM G3-14(2019) Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- 9) ASTM G59-97(2003) Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- 10) ASTM G102-89(1999) Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. G.D. Wilcox, D.E.T. Walker, "The corrosion resistance of trivalent chromium conversion coatings on zinc-nickel alloy electrodeposits," Transactions of the Institute of Metal Finishing, vol. 86, 2008, pp. 251–259. <https://doi.org/10.1179/174591908X359274>

11) O.R. Mattos, A.A.O. Magalhães, I.C.P. Margarit, "Electrochemical behavior of zinc in chromating solutions," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 572, 2004, pp. 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.06.015>

12) Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування [Електронний ресурс] : підр. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології», спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів» / М. В. Бик, О. І. Букет, Г. С. Васильєв – Електронні текстові дані (1 файл: 8,81 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018.

13) Камери сольового туману та циклічної корозії. Де і як використовувати? URL: <https://tecsa.com.ua/uk/kamery-solovogo-tumanu-ta-czyklichnoyi-koroziyi-de-i-yak-vykorystovuvaty/>

14) ASTM International. (2011). *ASTM B117-11: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*. Retrieved from <https://www.galvanizeit.com/uploads/resources/ASTM-B-117-yr11.pdf>

15) Антропов Л. І. Теоретична електрохімія: підруч. для студ. вищ. навч. закл. / Л. І. Антропов – К.: Либідь, 1993.–544 с.

16) Зрунек М. Протикорозійний захист металевих конструкцій /М. Зрунек-М.: Машинобудування, 1984.-136 с.

17) Мудрук А. С., Гончаренко П. В. Корозія та питання конструювання / О. С. Мудрук, П. В. Гончаренко-К. : Техніка, 1982.-135 с.

18) Антропов Л. І., Макушин Е. М., Панасенко Ст. Ф. Інгібітори корозії металів/ К.:Техніка, 1981.-183 с.

19) Герасименко Ю.С. Нелінійність поляризаційної кривої та точність вимірювання поляризаційного опору // Захист металів. - 1979. - Т.15, № 6. - С.673 - 677.

20) Кузнєцов В.А., Поляков С.Г., Котлов Ю.Г., Герасименко Ю.С. Застосування методу поляризаційного опору на дослідження атмосферної корозії металів // Захист металів. - 1976. - Т. 12, № 6. – С. 666 - 670.

21) Герасименко Ю.С. Розвиток теорії методу поляризаційного опору та розробка на його основі корозійно-вимірювальної техніки: Автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.17.03. - К., 1981. - 50 с.

- 22) Герасименко Ю.С. Облік структури подвійного електричного шару методом поляризаційного опору // *Захист металів*. - 1984. - Т.20, № 4. - С. 898 - 907.
- 23) Новицький В. С., Писчик Л. М. Корозійний контроль технологічного обладнання/В. С.Новицький, Л. М. Пісчик-К.: Наукова думка, 2001.-171 с
- 24) Чвірук В. П., Поляков С. Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. - Київ: Академперіодика, 2007. - 380 с.
- 25) Голего Н. Л., Аляб'єв А. Я., Шевеля В. В. Фреттінг-корозія металів / Н. Л. Голего, А. Я. Аляб'єв, В. В. Шевеля - К.: Техніка, 1974.- 272 с.
- 26) ДСТУ 3895-99. Інгібітори корозії металів для водних систем. Електрохімічний метод визначення захисної здатності, Чинний від 2001-01-01. Держстандарт України, 2000. – 16 с. https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page.html?id_doc=73312
- 27) Farr, J. P. G., & Kulkarni, S. V. (1966). The chromate and dichromate passivation of zinc. *Transactions of the IMF*, 44(1), 21-26. <https://doi.org/10.1080/00202967.1966.11869980>
- 28) 1.6.3. Екологічні нормативи та стандарти якості навколишнього середовища - Бібліотека BukLib.net. Головна - Бібліотека BukLib.net. <https://buklib.net/books/25031>
- 29) Foster, K. (2022). *Corrosion protection mechanisms of trivalent chromium based passivations on γ -ZnNi coated Al6061-T6 alloy* (Doctoral dissertation, Missouri University of Science and Technology). Retrieved from https://scholarsmine.mst.edu/doctoral_dissertations/3146
- 30) Kawaguchi, H., Funatsumaru, O., Sugawara, H., Sumiya, H., Iwade, T., Yamamoto, T., Koike, T., & Kashio, R. (2016). Development of trivalent chromium passivation for Zn plating with high corrosion resistance after heating. *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, 9(1), Article 2016-01-0542. <https://doi.org/10.4271/2016-01-0542>
- 31) Zhang, X., van den Bos, C., Sloof, W. G., Hovestad, A., Terryn, H., & de Wit, J. H. W. (2005). Comparison of the morphology and corrosion performance of

Cr(VI)- and Cr(III)-based conversion coatings on zinc. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4), 285-295. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.002>

32) Bellezze, T., Roventi, G., & Fratesi, R. (2002). Electrochemical study on the corrosion resistance of Cr(III)-based conversion layers on zinc coatings. *Surface and Coatings Technology*, 157(2-3), 162-170. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00047-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00047-6)

33) Gao, Z., Zhang, D., Li, X., Jiang, S., & Zhang, Q. (2018). Current status, opportunities and challenges in chemical conversion coatings for zinc. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 553, 59-70. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.018>

34) Cole, I. S., Muster, T. H., Lau, D., Wright, N., & Azmat, N. S. (2010). Products formed during the interaction of seawater droplets with zinc surfaces: II. Results from short exposures. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(6), C213–C222. <https://doi.org/10.1149/1.3391383>

35) M. Morcillo, D. de la Fuente, J.G. Castano, Long-term atmospheric corrosion of zinc // *Corros. Sci.* 49 (2007), P. 1420–1436. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.003>

36) J. Morales, F. Diaz, J. Hernandez-Borges, S. Gonzalez. Atmospheric corrosion in subtropical areas: XRD and electrochemical study of zinc atmospheric corrosion products in the province of Santa Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) // *Corros. Sci.* 48 (2006), P. 361–371. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.02.030>

37) Yu. S. Gerasimenko, M. V. Nechai, N. A. Belousova. (1999). Corrosion – protective properties of zinc coatings. *Materials Science*, 35 (2), 273-277.