

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ

(наименование института полностью)

«Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»

(наименование кафедры полностью)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Сварка и пайка новых металлических и неметаллических неорганических
материалов »

(направленность, (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему: «Коррозионная стойкость высокоуглеродистой стали с
гальваноцинковым покрытием до и после термического обезводороживания»

Студент

Ж.Р.Арсланова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

А.А.Еремичев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

руководитель

Руководитель программы д.т.н., проф. Ковтунов А.И.

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2017 г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.т.н., проф. Ельцов В.В.

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« _____ » _____ 2017 г.

Тольятти 2017

Содержание

Введение	4
1 Теория проведения электрохимических исследований	6
1.1 Анализ условий электролитического наводороживания высокоуглеродистых сталей при гальваноцинковании	6
1.1.1 Влияние водорода на свойства стали	9
1.2 Анализ существующих методик проведения электрохимических испытаний	13
1.3 Анализ процесса проведения электрохимических исследований	18
1.3.1 Трехэлектродная ячейка. Принцип работы потенциостата	21
1.3.2 Исследование процесса электрохимической коррозии	26
1.4 Анализ существующих (аналоговых) методик гальванопотенциостатических, электрохимических испытаний	31
1.5 Формулировка задач	53
2 Методика проведения исследований потенциодинамических исследований коррозионной зависимости металла с гальваноцинковым покрытием от термического обезводороживания	55
2.1 Подготовка образцов и оборудования перед проведением потенциодинамических исследований	55
2.1.1 Подготовка образцов перед проведением потенциодинамических исследований	55
2.1.2 Подготовка оборудования перед проведением потенциодинамических исследований	59
2.2 Методика проведения исследования	64
2.3. Проведение потенциодинамических испытаний выбранных образцов	67
3 Результаты проведения потенциодинамических исследований и их обсуждение	69

Выводы	84
Заключение	85
Список используемой литературы	87

Введение

В связи с тем, что различные сооружения и конструкции в процессе своей службы испытывают сложные внешние нагрузки, подвергаются воздействию атмосферы и агрессивных сред, испытывают температурное изменение окружающей среды, важнейшим условием долговечности и надежности работы конструкций, сооружений является достаточно высокая коррозионная стойкость конструкционных материалов.

С целью антикоррозионной защиты на углеродистые стали наносят цинк. Так как важным фактором гальваноцинковых покрытий это их коррозионная стойкость совместно с физико-механическими свойствами покрытий: их внешним видом, прочностью сцепления с основой, пластичностью и так далее [1].

Особого внимания требует вопрос антикоррозионной защиты высокопрочных закаленных сталей, склонных к водородному охрупчиванию. В этом случае склонность основы к наводороживанию при нанесении покрытий является решающим фактором.

На сегодняшний день многие отрасли промышленности достаточно часто подвергают стали специальному цинкованию. Одним из способов цинкования стали является гальваническое (электролитическое). Электролитическое цинкование в настоящее время является широко распространенным способом и применяется практически во всех областях промышленности для защиты от коррозии конструкционных материалов [1].

Процесс гальванического нанесения "жертвенного" цинкового покрытия на стальные детали, сопровождается интенсивным наводороживанием стальной основы и осаждаемого покрытия [2], что приводит к охрупчиванию покрытых сталей и в условиях эксплуатационных нагрузок может привести к разрушению деталей, а также к растрескиванию и потере защитных свойств покрытия.

Так как под воздействием агрессивных сред, статических, усталостных нагрузок малоциклового характера и других факторов происходит интенсивное коррозионно-механическое разрушение металлических материалов с защитными покрытиями, важное практическое значение имеет изучение влияния факторов изготовления и эксплуатации, влияющих на прочность стали с защитными покрытиями.

Регламентируемые стандартные технологии нанесения гальваноцинковых покрытий предусматривают различные варианты финишной обезводороживающей термообработки деталей с покрытиями, производящейся в воздушной среде при температурах 190-200°C в течение 2-3 часов и более [3]. Однако, отсутствуют точные рекомендации по времени обезводороживания и температуре, при котором оно осуществляется после гальванического цинкования, учитывающих толщину стального изделия, его назначение, содержание углерода и примесей в стали.

Поскольку растущие потребности в конструкционных материалах требуют повышения эффективности методов и средств их антикоррозионной защиты; проектирование, изготовление и эксплуатация металлических конструкций невозможны без решения задач, связанных с оценкой их коррозионной стойкости, прогнозированием разрушения металла и сварных соединений. Поэтому актуальна разработка методики пошаговых электрохимических испытаний натуральных образцов из высокоуглеродистой стали с гальваноцинковым покрытием до и после их штатного термического обезводороживания, позволяющей на основе полученных результатов изучать закономерности процесса коррозионного поведения металла с покрытием и осуществлять прогноз его долговечности.

Цель данной работы состоит в установлении степени коррозионной защиты высокоуглеродистой стали с гальваноцинковым покрытием в зависимости от толщины стали и условий ее обезводороживания.

1 Теория проведения электрохимических исследований

1.1 Анализ условий электролитического наводороживания высокоуглеродистых сталей при гальваноцинковании

С целью антикоррозионной защиты на углеродистые стали наносят цинк, поскольку он является "жертвенным" анодом при катодной защите стали в том числе и в атмосферных условиях [28]. Вследствие чего, доминирующим качеством цинковых покрытий является их коррозионноактивная способность объединяющая в себя физико-механическими свойствами: внешний вид, качество адгезии покрытия к основе, пластичность, долговечность и так далее.

Наиболее часто используемым металлом для защиты конструкционной стали от коррозии является цинк. Он является весьма распространенным материалом в земной коре, также относительно недорог и мало токсичен, в связи с чем делает особенности применения защитных цинковых покрытий актуальными и востребованными, поэтому применение цинка в качестве защитного покрытия, вероятней всего, будет осуществляться еще долгое время [1].

Одним из способов цинкования стали является гальваническое. Электролитическое цинкование в настоящее время является широко распространенным способом и применяется практически во всех областях промышленности для защиты от коррозии разнообразных металлических изделий.

Технология электролитического цинкования представляет собой химический процесс электролиза и заключается в следующем: в ванну с электролитом погружаются два металла, такие как стальные цинкуемые детали и цинковые пластины, которые подключаются к полюсам источника постоянного тока. В процессе электролиза цинковая пластина, выступающая в

качестве анода, растворяется, после чего, его ионы оседают на поверхности изделия, являющегося катодом, формируя гальваническое покрытие, определенной толщины. [9].

В начальной стадии процесса осаждения цинка, водород выделяется непосредственно на стальной поверхности и легко проникает вглубь металла, адсорбируясь по границам кристаллических структур. По мере осаждения цинка, водород выделяется на стали в порах покрытия, пока слой цинка не станет сплошным. Количество водорода, поглощенного прилегающим к основе слоем покрытия, значительно превышает количество водорода, адсорбированного основой. Водород способен из покрытия диффундировать в сталь не только во время осаждения цинка, но и после завершения процесса цинкования [9].

В электрохимических процессах пузырьки водорода экранирующим действием выделяются на катоде в электролитах цинкования, то есть на поверхности покрываемой детали [9].

Для полного понимания явления наводороживания металла в растворах электролитов, рассматривают процесс образования водорода на принципе простых классических представлений о возможных стадиях совместного процесса выделения водорода, которые определяют кинетику процесса [1].

Основными стадийными процессами являются:

1. Разряжение ионов водорода, которые гидратировали электроны, вылетающие из металла. Атомы водорода, которые образуются, адсорбируются на поверхность металла, являющегося катодом.

2. Молизация адсорбированного атома (адатома). При возникновении по такому пути молекулы водорода удаляются с катода, диффундируя в раствор (при малых плотностях тока), имея вид пузырьков газа.

3. Удаление атомов водорода с поверхности металла (катода), иногда осуществляется при применении электрохимической десорбции.

Глубина проникновения водорода в стальную основу достигает до 100 мкм.

Количество водорода, который выделяется в процессе осаждения цинка на катоде, прямоком зависит от выхода цинка по току. Выход по току выражает процентную долю полезного расхода тока, затраченного на осаждение цинка. Остаточная часть тока расходуется на побочные процессы, прежде всего на выделение водорода [1].

Охрупчивание стали становится заметным, когда концентрация водорода составляет всего около трех атомов на каждые 108 атомов железа. Это обусловлено, прежде всего, очень высокой подвижностью водорода, растворенного в железе. Железо является металлом, в котором водород наиболее быстро диффундирует. Вследствие этой высокой подвижности водород даже при незначительном его содержании быстро проникает в места, где имеются дефекты в кристаллической структуре железа [34].

Здесь водород создает локальные концентрации, усиливая напряжение в дефектах. Взаимодействие водорода с металлом рассматривают в трех аспектах поглощения металлом водорода, проницаемости водорода через металл и влияния водорода на свойства металла [34].

Проникновение водорода в металл определяется скоростью наиболее медленного из следующих процессов: поверхностной адсорбции и десорбции водорода, растворения его в приповерхностном слое металла, диффузии вглубь металла. Таким образом, проникновение водорода в металл начинается с его адсорбции на поверхности. Вначале адсорбируется молекула, содержащая водород, которая затем диссоциирует на поверхности с образованием атомарного или ионного водорода [34].

Выделение водорода производится на катоде.

Основы реакции в щелочной среде:

на катоде $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

В кислой среде:

на катоде $2\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}_2$ [11].

Внедряясь в междоузлия кристаллической решетки железа, атомы водорода вызывают в ней существенные искажения [34].

В процессе наводороживания металлической основы, детали приобретают такие параметры как: выраженное охрупчивание, сниженная пластичность стали, само изделие начинает не отличаться долговечностью при статических и циклических нагрузках («усталостная прочность»), также возможно образование холодных трещин, и вследствие чего, нарушение сплошности покрытия может привести к коррозионным процессам [12].

1.1.1 Влияние водорода на свойства стали

Повышенный уровень содержания углерода и легирующих элементов, требуемый высокий уровень механических свойств сварных соединений, вызывают появление некоторых осложнений [21]:

- возникновение холодных трещин в околошовной зоне;
- образование кристаллизационных трещин в металле шва, возникновение которых обуславливается повышенным содержанием углерода и некоторых легирующих элементов (W, Mo).

Холодные трещины — локальное и меж- и транскристаллитное разрушение металла [21].

Трещины могут возникнуть в том случае, если металл по какой-либо причине (сварка, термообработка) претерпевает полную или частичную закалку [21].

Одним из основных процессов, который обуславливает образование холодных трещин в высокопрочных сталях является — насыщение металла водородом [21].

Влияние водорода на склонность сталей к возникновению холодных трещин согласуется с явлением обратимой водородной хрупкости. Она объясняется атомарным водородом, образующим пересыщенный твердый раствор в местах концентрации растягивающих напряжений. Водород снижает сопротивляемость стали к развитию трещин в случае, когда сталь имеет перлитно-мартенситную структуру [21]. Степень влияния водорода на механические свойства сталей сильно зависит от ее структуры (мартенсит, тростит, аустенит и так далее). Самое сильное влияние проявляется на сталях с мартенситной структурой [22].

Поэтому особого внимания требует вопрос антикоррозионной защиты высокоуглеродистых закаленных сталей, поскольку они наиболее сильно и значимо склонны к водородному охрупчиванию. В этом случае склонность основы к наводороживанию при нанесении покрытий является решающим фактором [1].

Сталь 70 является высокоуглеродистой сталью.

Использование Ст70: болты, пружины, рессоры, детали, от которых требуют повышенные прочностные и упругие свойства, и износостойкость [23].

Таблица 1 — Содержание химических веществ в стали 70 [23]:

Химический состав стали 70 в %								
C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	Fe
0,67- 0,75	0,17- 0,37	0,5 - 0,8	до 0,25	до 0,035	до 0,035	до 0,25	до 0,2	~97

Электролитическое цинкование не считается единственной причиной водородной хрупкости высокопрочных сталей. Важнейшее значение имеют структура металла, режим и способы его термообработки, а также состояние поверхности деталей, поступающих на гальваническое цинкование [1].

Водород попадает в металл при выплавке, травлении, нанесении гальванических покрытий, сварке [1], (на рисунке 1 представлено содержание водорода при различных видах обработки).

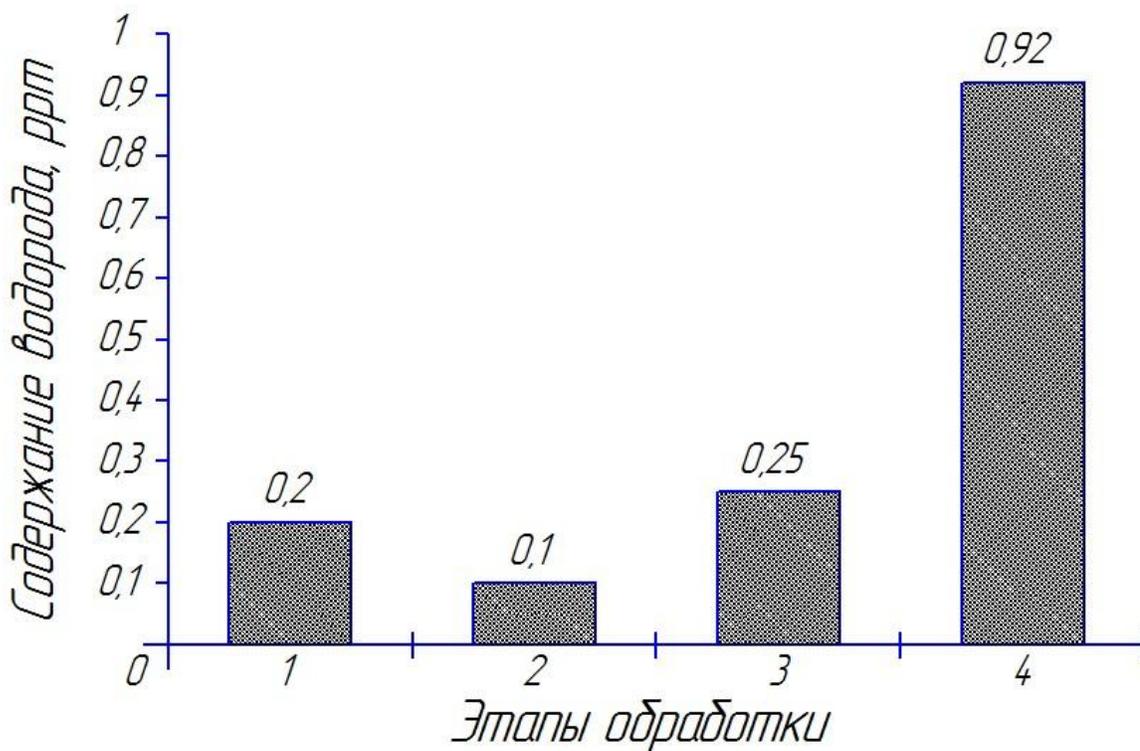


Рисунок 1 – содержание водорода на различных этапах обработки: 1 – катодное обезжиривание; 2 – кислотное травление; 3 – катодное обезжиривание; 4- цинкование [5]

Для снижения параметра хрупкости стали, приобретенного при насыщении водородом в процессе нанесения гальваноцинковых покрытий на детали в производственной практике, изделия подвергают «отпуску» в печах в течение нескольких часов от 1 до 4 часа при температуре 150...250°C [24]. Однако термообработка деталей, полностью не осуществляет полное восстановление механических свойств изделия, в особых случаях даже способна вызвать последующее их ухудшение [12].

В настоящее время существует множество методов определения водорода в металлах [29], включая методы вакуумной экстракции (вакуум-нагрев, вакуум-плавление), спектральный способ, электрохимические методы и другое.

Однако, часто практически более важной задачей является не столько определение точного содержания водорода в металле, сколько интегральная оценка запаса пластичности материала, определяющего его долговечность в условиях внешних нагрузок [8].

Таблица 2 — Зависимость содержания водорода в стали 70, от его состояния

	Без покрытия	После нанесения гальваноцинкового покрытия	Термообработка после оцинковки $190\pm 10^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ ч}$	Термообработка после оцинковки $250\pm 10^{\circ}\text{C} \times 10 \text{ ч}$
Содержание водорода, массовая доля, ppm	1,5	10,3	7,5	5,5

Из таблицы видно, что электролитическое цинкование приводит к существенному наводороживанию, а последующая термообработка по выбранному режиму к частичному обезводороживанию – до 53 % массовой доли водорода и к восстановлению до 96% от изначальных значений максимального усилия и прогиба до разрушения образцов [8].

В связи в существующей проблемой наводороживания стальных деталей при гальваноцинковании, возможно проведение электрохимических испытаний, благодаря которым можно выявить закономерность коррозионной стойкости стали в зависимости от состояний в которых находилась сталь (без покрытия, с покрытием и после термической обработки).

1.2 Анализ существующих методик проведения электрохимических испытаний

Электрохимические методики заключаются в измерении параметров явлений, возникающих при электрохимических испытаниях, которые производятся в электролите [15].

Электрохимические методы классифицируют в зависимости от типа явлений, которые измеряют при анализе [15].

Электрохимические методы разделяют на две группы [15]:

1. Первые методы — методы, в которых не накладывают посторонний потенциал, они основываются на измерении разности между потенциалами, разность потенциалов возникает в электрохимической ячейке, которая состоит из электрода и сосуда с электролизом. Эта группа методов называется потенциометрической.

В данной группе методов используются зависимость равновесного потенциала электродов от концентрации ионов, которые так или иначе участвуют в электрохимической реакции на электродах.

2. Ко второй группе методов, относятся методы, в процессе которых накладывают посторонний потенциал, данная группа методов основана на измерении таких параметров как:

- а) электропроводность растворов – кондуктометрия;
- б) количество электричества, проходящего через электролит – измеряется кулонометрией;
- в) также можно определять зависимость величины тока от приложенного потенциала – с помощью вольт-амперометрии;
- г) времени, которое необходимо затратить чтобы произошла электрохимическая реакция, такие методы носят название –

хроноэлектрохимический метод (хронвольтамперометрия, хронокондуктометрия).

Как уже оговаривалось ранее, при использовании методов с этой группы на электроды электрохимической ячейки накладывают посторонний потенциал [15].

Основной элемент из приборов для проведения электрохимического анализа это сама электрохимическая ячейка [15].

При использовании методов без наложения постороннего потенциала электрохимическая ячейка — это и есть гальванический элемент, в котором при протекании химических окислительно-восстановительных реакций возникает электрический ток. В ячейке типа гальванического элемента, в которую залит анализируемым раствором электролита находятся два электрода — индикаторный электрод, его потенциал находится в зависимости от концентрации вещества, и электрод с постоянным потенциалом — электрод сравнения, относительно него измеряют потенциал индикаторного электрода. Осуществление измерения разности потенциалов между электродами производят специальными приборами, которые носят название — потенциометры [15].

В методах, в которых осуществляют наложение постороннего потенциала используют электрохимическую ячейку, на электродах ячейки под действием наложенного потенциала происходит электролиз — окисление или восстановление вещества [15].

В кондуктометрическом же анализе применяют кондуктометрическую ячейку, в ней измеряют электропроводность раствора. Электрохимические методы можно классифицировать по способу применения на прямые, в них измеряют концентрацию веществ по прибору, и электрохимическое титрование, где индикация точки эквивалентности фиксируется с помощью электрохимических измерений. Исходя из этой классификации существуют

такие методы как потенциометрия, потенциометрическое титрование, кондуктометрия и кондуктометрическое титрование, и так далее [15].

Приборы для электрохимических исследований кроме электрохимической ячейки, мешалки, нагрузочного сопротивления содержат устройства, которые измеряют разность потенциалов, тока, сопротивление раствора, количество электричества. Такие измерения осуществляются специальными приборами, носящие название: вольтметр, микроамперметр, осциллографами, автоматическими самопишущими потенциометрами [15].

Если электрический сигнал от ячейки не сильный, то его повышают с помощью радиотехнических усилителей. В методах с наложением постороннего потенциала, важная часть приборов — устройства, благодаря которым можно подавать на ячейку соответствующий потенциал стабилизированного постоянного или переменного тока (это зависит от типа метода). Блок электропитания приборов электрохимического анализа обычно состоит из выпрямителя и стабилизатора напряжения, обеспечивающий постоянство работы прибора [15].

Потенциометрия

Заключается в измерениях разностей электрических потенциалов, которые начинают возникать между разнородными электродами, которые опускают в раствор с электролитом. На самих электродах начинает возникать электрический потенциал, когда на них осуществляется окислительно-восстановительная (электрохимическая) реакция. Эти реакции (окислительно-восстановительные) начинают протекать между окислителем и восстановителем, вследствие чего образуется окислительно-восстановительных пар [15].

Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование применяют тогда, когда химические индикаторы не используются или при отсутствии подходящего индикатора.

Потенциометрическое титрование производят во всех случаях титриметрического анализа [15].

Потенциометрическое титрование – это один из часто применяемых методов инструментального анализа, поскольку он отличается простой, доступностью, селективностью и широкими возможностями [15].

Кондуктометрия и кондуктометрическое титрование

В кондуктометрии измеряется электропроводность раствора электролита. Если в раствор вещества опустить электроды и подать на них разность потенциалов, то через раствор начнет проходить электрический ток. Растворы характеризуются сопротивлением R и обратной ему величиной – электрической проводимостью L [15].

Кондуктометрический анализ производят с помощью кондуктометров – приборы, измеряющие сопротивление растворов. По значению сопротивления R определяется электропроводность растворов L , обратная по величине сопротивлению [15].

Чаще применяют кондуктометрическое титрование. В этом случае в ячейку, где находятся сами электроды заливают анализируемый раствор электролита, ячейку устанавливают на магнитную мешалку и титруют специальным титрантом. Титрант добавляют равными порциями. При добавлении каждой порции титранта измеряют электропроводность раствора, и, в дальнейшем, производят постройку графиков зависимости между электропроводностью и объемом самого титранта. При каждом добавлении титранта изменяется электропроводность раствора [15].

Электропроводность раствора зависит от подвижности ионов, образовавшихся в нем: чем подвижней ионы, тем выше электропроводность раствора [15].

Кондуктометрическое титрование имеет множество преимуществ. Данный метод с легкостью можно осуществлять даже в мутных и окрашенных

средах, при отсутствии химических индикаторов, поскольку данный метод отличается высокой чувствительностью, это дает возможность анализировать смешанные растворы веществ [15].

Кондуктометрический способ анализа с легкостью можно автоматизировать, когда раствор титранта подается с постоянной скоростью, и изменения электропроводности раствора регистрировать на самом приборе, фиксирующем результаты. Данный вид кондуктометрии имеет название - хронокондуктометрический анализ [15].

Кулонометрия и кулонометрическое титрование

При кулонометрии вещества определяют, измеряя количество электричества, которое затрачивается на количественное электрохимическое превращение этих веществ. Данный анализ проводят в электролитической ячейке, в которую размещают раствор вещества. В процессе подачи на электроды, находящиеся в ячейке определенного потенциала, осуществляется электрохимическое восстановление или же окисление электролиза. В соответствии с законом электролиза, который открыл Фарадей, количество вещества, которое отреагировало на электроде, прямо пропорционально количеству электричества, которое прошло через раствор [15].

Кулонометрический анализ также позволяет определять вещества, которые не осаждаются на электродах или, которые улетучились в атмосферу при электрохимической реакции [15].

В отличие от других методов анализа кулонометрию можно полностью автоматизировать, это приводит к минимуму ошибки при определении. Эта особенность применена в процессе создания автоматизированных кулонометрических титраторов – чувствительные приборы, они применяются для особо точных результатов, когда другие методы не являются достаточно чувствительными [15].

При анализе малорастворимых веществ в воде, кулонометрию проводят на электродах из ацетиленовой сажи, она является хорошим адсорбентом и позволяет извлекать такие вещества из реакционной среды с удовлетворяющей полностью [15].

Кулонометрическое титрование, является перспективным методом инструментального анализа. Данный метод может найти широкое применение чтобы решить ряд специально поставленных аналитических задач – анализ примесей, небольших количеств лекарственных препаратов, также исследование в биологическом материале, а также в окружающей среде токсичных веществ, микроэлементов и других соединений [15].

1.3 Анализ процесса проведения электрохимических исследований

Для изучения механизмов и кинетики коррозии металлов чаще всего используются постоянноточковые методы (вольтамперометрия, потенциостатическое и гальваностатическое включение) и импедансметрия на переменном токе [16].

Электрохимические методы отличаются доступностью, специфичностью – возможностью определять концентрацию отдельных ионов в присутствии многих других [17].

Как говорилось ранее (глава 1.2) одним из электрохимических методов является потенциометрический метод, который основан на измерении электрических параметров электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе (например измерение электрической проводимости, потенциалов, силы тока и других электрохимических или электрофизических параметров анализируемой системы [17]). Такое измерение осуществляют с помощью электрохимической ячейки, представляющей собой сосуд с исследуемым раствором, в который помещены электроды. Электрохимические

процессы в растворе сопровождаются появлением или изменением разности потенциалов между электродами или изменением величины тока, проходящего через раствор [15].

Электрод правильнее всего рассматривать последовательно включенный проводящих фаз, из которых одна конечная фаза представляет собой металла, а вторая — электролит [30].

В том случае, когда пропускает через себя электрический ток, есть необходимость применения трехэлектродной электрохимической ячейки. Использование такой ячейки позволяет изучать зависимость скорости процесса (величину тока) от потенциала только на одном из электродов, который называется рабочим электродом (Р.Э.) [9].

Электрохимическая ячейка является гальваническим элементом, в нем в процессе протекания окислительно-восстановительных (электрохимической) реакций образуется электрический ток. В ячейке, имеющей тип гальванического элемента состоящей в контакте с анализируемым раствором также принимают участие два электрода – индикаторный электрод, его потенциал зависит от концентрации самого вещества, и электрод с постоянным потенциалом – электрод сравнения, относительно этого электрода измеряют потенциал индикаторного электрода. Определение разности потенциалов целенаправленно осуществляют приборами – потенциометрами. Применяют несколько видов индикаторных и стандартных электродов [15].

Если оба электрода погружены в анализируемый раствор, то такая цепь называется цепью без переноса. Если электрод сравнения соединяют с анализируемым раствором через жидкостный контакт (солевой мостик), то цепь называется цепью с переносом [18].

В потенциометрическом анализе используют преимущественно цепи с переносом. Схематически такую цепь изображают следующим образом [18]:

Индикаторный → электрод	Анализируемый → раствор	Солевой мостик →	Электрод сравнения
----------------------------	----------------------------	------------------	-----------------------

Индикаторные электроды - это электроды, которые используют для того, чтобы определить в растворе электролита активность ионов. Данный вид электрода подсоединяют с другим электродом в гальванический элемент, после чего измеряют разность потенциалов между двумя этими электродами. Потенциал же второго электрода постоянен, его значение всегда известно [14].

Самым универсальным и часто используемым электродом является индиферентный платиновый электрод [14]. Это пластина или же проволока, которую изготавливают из трудноокисляемых металлов, таких как: платина, золото, палладий [15].

Стеклянный электрод входит в число мембранных электродов, данный вид электрода уже давно используется в электрохимии, он широко используется для исследования активности ионов водорода - измерения pH [14].

Работа стеклянного электрода основана на образовании разности потенциалов между тонкой стеклянной пленкой и водными растворами с определенной концентрацией водородных ионов. В самом распространенном варианте стеклянный электрод имеет вид стеклянной трубки, на конце которой выдувается шарик с тонкими стенками. Внутри трубки заливают стандартный раствор кислоты, обычно это 0,1 М раствор HCl, после чего туда погружают один из видов стандартных электродов, обычно это хлорсеребряный электрод [14].

Хлорсеребряный электрод заключает в себе серебряную проволоку, которую погружают в насыщенный раствор хлорида калия, он содержит незначительное количество хлорида серебра, который обладает хорошей электропроводностью. Затем электрод помещают в насыщенный раствор хлорида калия [14].

В настоящее время современные конструкции электродов сравнения включают в себя солевой мостик [18].

Солевой мостик необходим, чтобы предотвращать смешивание анализируемого раствора электролита и раствора электрода сравнения. Насыщенные растворы солей KCl , KNO_3 и других с близкими значениями подвижностей катиона и аниона, используют в качестве солевого мостика. Что дает возможность понижать диффузионный потенциал жидкостного соединения практически до нуля [9].

1.3.1 Трехэлектродная ячейка. Принцип работы потенциостата

Измеряемый скачок потенциала в электрохимической цепи в отсутствие диффузионного скачка потенциала отвечает равновесному значению ЭДС при отсутствии в цепи электрического тока, и установилось в системе равновесие. В том случае, когда через электрод проходит электрический ток, необходимо использовать трехэлектродную электрохимическую ячейку (рисунок 2) [9].

Использование такой ячейки позволяет изучать зависимость скорости процесса (величину тока) от потенциала только на одном из электродов, который называется рабочим электродом (Р.Э.). Для пропускания тока между рабочим и вспомогательным электродами необходимо приложить напряжение U , например, с помощью делителя напряжения R . При этом величина скачка потенциала на границе электрод/раствор изменится в направлении противодействия протеканию электрического тока. Это смещение, вызываемое тем, что электрохимические реакции протекают на электроде с конечными скоростями, получило название поляризации электрода. По мере роста тока, протекающего в цепи, поляризация электрода также будет возрастать. Металлические электроды и раствор определяют внутреннее сопротивление цепи R цепи [9].

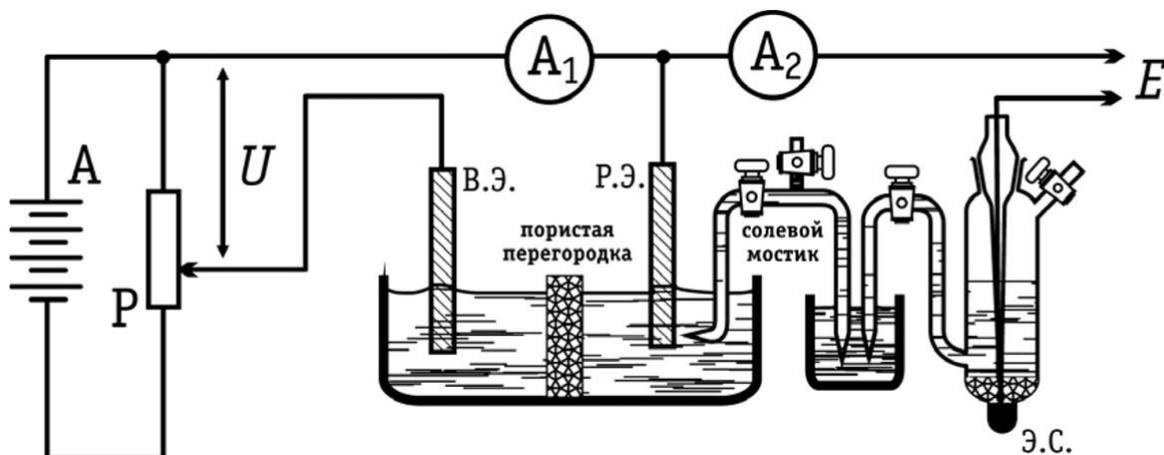


Рисунок 2 — Система трехэлектродной электрохимической ячейки: А — аккумулятор; А1 и А2 - гальванометры; Р — делитель напряжения; В.Э. - вспомогательный электрод; Р.Э. - рабочий электрод; Э.С. - электрод сравнения; U — напряжение в поляризующей цепи; E — напряжение в измерительной цепи

Сопротивлением металлических электродов, в основном пренебрегают. При прохождении тока I в растворе, возникает омическое падение потенциала $E_{ом} = IR_{цепи}$. Так как при изменении тока, текущего в цепи, в правой части этого уравнения независимо изменяются три величины, то измеряемая величина U не может быть использована для характеристики состояния отдельного электрода [9].

Чтобы измерить поляризацию отдельного электрода, используют трехэлектродную электрохимическую ячейку (рисунок 2). Скорость электродного процесса измеряют при помощи приборов, фиксирующих электрический ток в цепи рабочего и вспомогательного электродов. В измерительной цепи А2 ток практически равен нулю (при использовании электрометрического усилителя или катодного вольтметра с высоким входным сопротивлением), поэтому подключение этой цепи не отражается на величине потенциала рабочего электрода. Между тем, поскольку в цепи А1 течет ток, то существует отличная от нуля разность потенциалов между металлом рабочего

электрода и точкой раствора, в которой находится кончик соединяющего Р.Э. и Э.С. Мостика [9].

Чтобы свести к минимуму вклад омического падения потенциала в величину измеряемой поляризации рабочего электрода, оттянутый конец такого солевого мостика (называемый капилляром Лuggина) подводят как можно ближе к поверхности рабочего электрода. Таким образом, измеряемая в цепи А2 разность потенциалов E складывается из трех скачков потенциала (на границах рабочий электрод/раствор, электрод сравнения/раствор, металл рабочего электрода/металл электрода сравнения) и омического падения потенциала между рабочим электродом и кончиком капилляра Лuggина. При изменении тока в цепи А1 изменяются потенциал на границе рабочий электрод/раствор и омическое падение потенциала. Если последнее удастся измерить или рассчитать, то при помощи трехэлектродной ячейки можно найти изменение потенциала Р.Э. (но не его абсолютное значение) [9].

Электрод называют катодом, если на нем протекает реакция восстановления, и анодом, если на нем протекает реакция окисления. Рабочий электрод в трехэлектродной ячейке (рисунок 2) в зависимости от приложенного к нему потенциала может являться как катодом, так и анодом. Электрод из металла M в растворе соли того же металла является анодом, если его потенциал выше равновесного потенциала системы Mz^+/M (E_p). Соответственно, он является катодом при $E < E_p$. При пропускании тока как на рабочем, так и на вспомогательном электродах протекают окислительно-восстановительные процессы, в результате чего может изменяться состав раствора. Продукты реакций, протекающих на вспомогательном электроде, могут при попадании в зону рабочего электрода взаимодействовать с ним и вызывать изменение его потенциала и (или) претерпевать обратное превращение. Чтобы избежать этого, необходимо исключить смешивание растворов, контактирующих с рабочим и вспомогательным электродами. Для

этого используется электрохимическая ячейка с разделенными пространствами, в которой сосуды рабочего и вспомогательного электродов разделены пористой перегородкой (рисунок 2) или краном. В последнем случае электрический контакт осуществляется через тонкий слой раствора на стенках крана. Так как составы растворов, находящихся в сосудах электрода сравнения и рабочего электрода, могут отличаться, то в цепи измерения потенциала появляется диффузионный скачок потенциала, вклад которого в измеряемую величину E элиминируют при помощи солевого мостика. Для задания и измерения потенциала и тока в электрохимической ячейке в настоящее время вместо аккумулятора и делителя напряжения, показанных на рисунке 2, используют потенциостат [9].

Этот прибор имеет высокоомный электрометрический усилитель и встроенный прецизионный вольтметр для измерения потенциала рабочего электрода (далее - E), прецизионный амперметр для измерения тока в цепи рабочего и вспомогательного электродов (A_1), а также усилитель напряжения, автоматически регулирующий величину U так, чтобы измеряемый потенциал рабочего электрода E был равен опорному значению, задаваемому экспериментатором. Для задания опорного значения потенциала используется программатор, генерирующий на выходе изменение напряжения по определенной программе [9].

В современных моделях приборов потенциостат и программатор, как правило, совмещены в одном устройстве и управляются компьютером. Ток I в цепи рабочего электрода, нормированный на площадь поверхности электрода S , служит мерой скорости электрохимической реакции. В действительности, электрический ток в цепи рабочего электрода связан не только с протеканием окислительно-восстановительного процесса на электроде (фарадеевский ток), но и с процессом заряжения межфазной границы электрод/раствор (ток заряжения). Если свойства поверхностного слоя не изменяются во времени, то

через некоторое время после замыкания цепи процесс заряжения заканчивается, и в цепи протекает только фарадеевский ток. Если вольтамперная характеристика измеряется при линейном изменении потенциала, то фиксируемый ток всегда является суммой фарадеевского тока и тока заряжения, и для определения непосредственно скорости электродного процесса необходимо вводить поправку на ток заряжения. Поправка тем больше, чем быстрее изменяется потенциал. В отличие от обычной гомогенной химической реакции, протекающей во всем объеме раствора, электрохимическая реакция локализована вблизи границы раздела между электродом и раствором, то есть является гетерогенной реакцией. Поэтому любой электродный процесс всегда включает стадию подвода реагирующего вещества к поверхности электрода (стадия подвода реагента), одну или несколько собственно электрохимических стадий, связанных с переносом электрона через границу раздела фаз (стадии переноса электрона) и отвод продуктов реакции от поверхности электрода (стадия отвода продуктов реакции). Первая и третья стадии имеют одинаковые закономерности и называются стадиями массопереноса. Помимо этого, при протекании электродных реакций возможны также и другие стадии, например, предшествующие или последующие химические реакции в объеме раствора или вблизи поверхности электрода. Если скорость одной из стадий многостадийного процесса значительно меньше скоростей всех остальных стадий, то такая стадия называется лимитирующей, и она определяет величину тока в цепи. Определение природы лимитирующей стадии является одной из важных задач электрохимического исследования. Для многих реакций электрохимической коррозии и растворения металлов, лимитирующей стадией является перенос электрона через границу раздела фаз [9].

Экспериментальная установка для изучения анодного растворения и пассивации металлов (Рисунок 3) состоит из следующих основных частей: 1) малогабаритный цифровой потенциостат-гальваностат IPC-Pro,

контролирующий напряжение на ячейке и измеряющий ток, протекающий в ячейке; 2) персональный компьютер, использующийся для управления потенциостатом и регистрации результатов измерения; 3) трехэлектродная электрохимическая ячейка. Кабели, соединяющие потенциостат с электрохимической ячейкой, несмотря на внешнее сходство, имеют разное внутреннее строение [9].

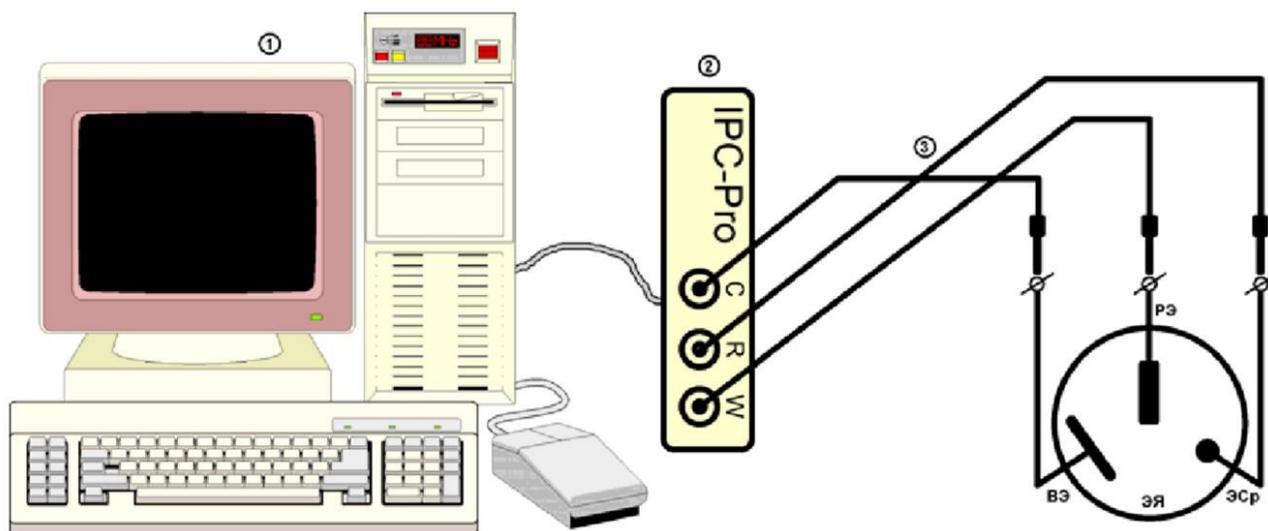


Рисунок 3 — Схема компьютеризированной экспериментальной установки для проведения электрохимических измерений

1 – персональный компьютер, 2 – цифровой малогабаритный потенциостат-гальваностат IPC-Pro, 3 – экранированные кабели для подключения электрохимической ячейки (клемма W (Working) – рабочий электрод, R (Reference) – электрод сравнения, С (Counter) – вспомогательный электрод), ЭЯ – электрохимическая ячейка (Э.С. – электрод сравнения; Р.Э. – рабочий электрод; В.Э. – вспомогательный электрод).

1.3.2 Исследование процесса электрохимической коррозии

Электрохимическая коррозия — это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой (раствором электролита). Обязательным условием реализации электрохимического вида коррозии является наличие электропроводящей среды — растворов кислот, щелочей или солей [13].

Металл в процессе химической коррозии выступает в роли восстановителя, он отдает электроны и окисляется. Компонент агрессивной среды выступает в роли окислителя, объекта получающего электроны. В процессе реакции он восстанавливается. В роли окислителей могут быть O_2 , $Сь$, $HC1$, SO_2 , CO_2 и так далее [14].

Поскольку в данной работе исследуется оцинкованная сталь, стандартные потенциалы для железа и цинка имеют значение [13]:

$$Zn = -0,762;$$

$$Fe = -0,440.$$

Если пропускать через электрод ток, например, от внешнего источника постоянного тока, то потенциал электрода отклонится от равновесного значения на некоторую величину. Сдвиг потенциала при прохождении тока через электрод называется поляризацией электрода [13].

Графическую зависимость плотности тока от потенциала называют поляризационной кривой и широко используют при изучении коррозионных процессов. Как говорилось ранее, для экспериментального определения зависимостей используют трехэлектродные ячейки с основным (исследуемым) электродом, вспомогательным (обычно платиновым) электродом и электродом сравнения.

Любой электродный процесс состоит из ряда стадий.

К ним относятся [13]:

- подвод реагирующих веществ к поверхности электрода из объема раствора;

- перенос заряженных частиц (электронов или ионов) через границу раздела фаз;
- отвод продуктов реакции в объем раствора.

Изучать процессы коррозии можно и при наложении внешнего тока. Для получения информации о скорости коррозии нужно пропускать через металл ток (поляризовать его) и использовать принцип построения поляризационных кривых. Если электрод подключить к отрицательному полюсу источника тока, то его потенциал сдвигается в отрицательную сторону. Подключение электрода к положительному полюсу дает возможность сдвигать потенциал в положительную сторону. Если фиксировать при этом одновременно значения тока и потенциала, то можно получить катодную и анодную поляризационные кривые [13].

В простейшем случае коррозии металлов с образованием их растворимых продуктов коррозионные процессы принято называть процессами растворения металлов. Образование ионов металла из его атомов, например, в кислом растворе электролита можно представить совокупностью реакций: $Me = Me^{n+} + ne$, где электроны освобождаются, и, в дальнейшем присоединяются к ионам водорода. В следствие чего на металле одновременно происходят две реакции — анодная и катодная [13].

Коррозия металлов, вследствие которой катодная реакция осуществляется с выделением водорода, называется коррозией металлов с водородной деполяризацией.

Коррозия металлов с водородной деполяризацией имеет место при высокой активности ионов водорода H^+ , то есть в растворах кислот, например, кислотное растворение железа, цинка и других металлов.

Катодный процесс выделения водорода состоит из стадий [13]:

массоперенос гидратированных ионов водорода к поверхности металла;
 электрохимическая стадия разряда H_3O^+ и образование H_2 ;

отвод H_2 от поверхности металла.

Отдельно полученные анодные и катодные поляризационные кривые еще не описывают скорость коррозионного процесса. Последняя определяется скоростью протекания самой медленной, лимитирующей стадии. Эту стадию называют контролирующим фактором. Для его определения наибольшее распространение получил графический метод.

По этому методу анализ коррозионных систем принято проводить с помощью диаграмм, на которых графически отражена кинетика анодной и катодной реакций. На этих диаграммах значение потенциала откладывается по ординате, а по оси абсцисс откладывают величины и анодного, и катодного токов, вне зависимости от того, что они имеют противоположенное направление. Вверх по ординате откладывают отрицательные значения потенциала.

Коррозионные диаграммы позволяют определить тормозящий (контролирующий) фактор процесса коррозии. Это очень важно при выборе метода защиты от коррозии, так как, как правило, наиболее эффективно воздействовать на лимитирующую стадию процесса. Значительная поляризация процесса видна из большой величины наклона соответствующей поляризационной кривой. Пологая кривая указывает на малую затрудненность реакции.

Лимитирующий фактор — трудность реакции разряда ионов водорода. Характерна для процесса коррозии железа и цинка в кислых растворах [13].

Для иллюстрации практического применения изложенных выше методов исследования электрохимических реакций рассмотрим механизм коррозии железа.

Появление водородной коррозии связывают с несколькими явлениями: одним из таких явлений является обезуглероживание стали, вследствие

восстановления водородом составляющей металла — цементита Без С: $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = 3\text{Fe} + \text{CH}_4$

При температуре выше 300°C на поверхности металла параллельно с реакцией обезуглероживания протекает процесс хемосорбции водорода и его распад на атомы.

Проникая внутрь металла, атомы водорода образуют твердый раствор в железе, а также, частично, вступают в реакцию со свободными атомами углерода: $\text{C} + 4\text{H} = \text{CH}_4$

В отличие от реакции обезуглероживания образование CH_4 происходит не на поверхности, а внутри металла. Развивается высокое внутреннее давление, нарушается целостность покрытия.

Катодная защита применяется в тех случаях, когда металл не склонен к пассивации, то есть к переходу поверхности металла в неактивное, пассивное состояние, связанное с образованием тонких поверхностных слоёв соединений, препятствующих коррозии.

Катодную защиту с использованием поляризации от внешнего источника тока применяют для защиты оборудования из углеродистых, низко- и высоколегированных сталей, олова, цинка, медных и медноникелевых сплавов, алюминия и его сплавов, и так далее.

Эффективность защиты определяют, как отношение скорости коррозии без защиты к скорости коррозии под защитой [10].

Обычно исследование коррозии начинается с получения потенциодинамических вольтамперных характеристик в широком диапазоне перенапряжений [16].

В этом случае можно анализировать и использовать для получения токов коррозии вольтамперные характеристики при небольших отклонениях от потенциала коррозии ($\pm 50\text{ мВ}$ и менее). Это позволяет получить более близкие

к истинным токи коррозии, чем при экстраполяции с больших перенапряжений [16].

Дефекты кристаллических решеток изменяют заданные свойства металлов, влияют на его химические и электрохимические характеристики. Дефекты структуры, выходящие на поверхность металла, обладают повышенной реакционной способностью и они являются причиной, вызывающей электрохимическую коррозию [14].

1.4 Анализ существующих (аналоговых) методик гальванопотенциостатических, электрохимических испытаний

Электрохимических исследований с помощью потенциостатического метода большое множество, из всего разнообразия проведенных работ как отечественных, так и зарубежных существуют, например, такие работы как:

1. Первым примером проведения подобных исследований можно привести данную работу на тему: «Определение глубины язвенной (питтинговой) коррозии и слежение за ее развитием методом акустической эмиссии» [5].

«Установлено что процесс образования язв и питтингов сопровождается электрическим пробоем пассивирующих пленок на металлах и сплавах; отслоением и разрушением поверхностное оксидной пленки на металле водородом, выделяющимся под пленкой; выделение газа; флуктуацией процесса коррозии, связанного с хаотичным протеканием конкурирующих процессов разрушения и образования оксидной пленки. Все эти явления могут генерировать акустические сигналы.

В данной работе исследовали возможность применения описанного способа для АЭ-мониторинга язвенной коррозии путем выявления АЭ-сигналов, соответствующих процессу проникновения коррозионного повреждения вглубь

материала. Для воспроизведения механизма повреждения в лабораторных условиях испытывали специально подготовленные образцы из углеродистой стали 1% ном растворе серной кислоты. В ходе работы определили зависимость доли энергии симметричной моды от стадии развития язвенной коррозии.

Производилась следующая постановка эксперимента.

Технологическое оборудование, изготовленное из сталей 10,20..., удовлетворительно работает в некоррозионно-активных средах (чистой нефти, чистом газе). В то же время, эти стали наиболее широко применяют при изготовлении оборудования, непосредственно контактирующего с коррозионно-активными средами, что неизбежно приводит к их значительной повреждаемости от язвенной коррозии.

Для проведения исследования выбрали наиболее распространенный материал — ст20. Были изготовлены экспериментальные образцы, представляющие собой полосы размером 500*50*5 мм. В качестве коррозионно-активной среды использовали 1%-ный раствор серной кислоты, так как данная кислота содержит ионы SO_4^{2-} , что позволяет значительно ускорить коррозионные разрушения. Реакция с серной кислотой сопровождается всеми основными процессами, характерными для коррозии: газообразованием (водород) — образованием и отрывом пузырька газа от поверхности металла, его разрушением после всплытия; растрескиванием металлургической окалины, образовавшейся при производстве проката; разъеданием верхнего слоя основного металла, подповерхностного слоя и основного металла (центральная часть).

Эксперимент выполняли на двух образцах. Подготовка образцов осуществлялась следующим образом. Один конец каждого из образцов заливала расплавленным парафином, затем в парафине зачищали участок, на который будет воздействовать кислота.

АЭ-сигналы регистрировали с помощью многоканальной АЭ-системы... Образцы были установлены в отдельные емкости с 1%-ным раствором серной кислоты. Наблюдение и регистрацию АЭ-сигналов осуществляли в течение 8 суток. Для анализа коррозионного повреждения использовали осциллограммы АЭ-сигналов и их частотные спектры.

По результатам данного исследования, отмечено, что высокочастотная составляющая АЭ-сигналов содержит информацию о разрушении оксидной пленки на поверхности образца и проникновении язвенной коррозии вглубь металла.» [5].

Второй подобный способ, имеет название темы: «Электроосаждение покрытий никель-бор из электролитов никелирования с добавкой K12B12H12» [19].

«В данной статье исследования посвящены электроосаждению покрытий никель-бор из электролитов с различными добавками. В представленной работе исследовались особенности электроосаждения таких покрытий из электролита с добавкой K12B12H12.

В качестве методов исследования были использованы методы хроновольтамперометрии, потенциометрии, кулонометрии, снятия потенциостатических зависимостей, метода твердости по Ребиндеру, вращающегося дискового электрода и импеданса, с использованием потенциостата Р-ХС, и т.д. Программирование режимов и фиксация данных осуществлялась с помощью ЭВМ. Условия осаждения покрытий Ni-B, методики исследований, подготовка подложек и электролитов были такие же. Все потенциалы в работе приведены по нормальному водородному электроду сравнения.

В данной работе исследованы условия применения добавки K12B12H12 при электроосаждении покрытий никель-бор. Показано, что включение происходит по химико-каталитическому механизму, при этом

электроосаждение никеля осложняется диффузионными ограничителями, возможно связанными с формированием боросодержащего комплекса и изменением вида разряжающейся частицы. Несмотря на низкую реакционную способность $K_{12}V_{12}H_{12}$, состав и структура получаемых покрытий Ni-V аналогичны покрытиям, электроосажденным с другими добавками.» [19].

Проведение анализа существующих способов электрохимических исследований, осуществлялся и в иностранных работах:

Одна из таких работ носит тему: «Anti-corrosion coating of mild steel using ternary Zn-ZnO-Y₂O₃ electro-depositon, Surface & Coatings Technology» или «Антикоррозионное покрытие из мягкой стали с использованием тройного электродепозита Zn-ZnO-Y₂O₃, технология нанесения покрытий». [20].

«Мягкая сталь нашла множество инженерных приложений благодаря своей отличной форме, доступности, низкой стоимости и хорошим механическим свойствам среди других. Однако ее функциональность и долговечность понижается из-за коррозионного износа. Исходя из этого выбирается иттрий с использованием процесса гальванопокрытия с целью повышения устойчивости стали к коррозии и износу. Коррозионный процесс и процесс износа анализировали с использованием электрохимического потенциостата. Образцы с покрытием показали увеличение твердости до и после термообработки. В данной работе установлено, что электроосаждение мягкой стали с иттрием является перспективным для увеличения износа и повышения устойчивости стали к коррозии.» [20].

Была так рассмотрена работа по теме: «EIS behavior of anodized zinc in chloride environments» или «EIS поведение анодированного цинка в хлоридных средах» [31].

«Методика электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) была применена для исследования коррозии анодных покрытий (АНК) на основе цинка. АНК состоит из пористого наружного слоя над барьерным слоем и

модифицированного (CoANC) путем добавления ионов кобальта к электролиту при анодной обработке, которая восстанавливала бы поры наружного слоя.

Лимитирующий слой был обнаружен на графике импеданса цинка с покрытием CoANC (CoANC-ZN) благодаря его пористости. Сравнивая EIS, было обнаружено, что коррозия как покрытого ANC цинка (ANC-ZN), так и CoANC-ZN меняется от процесса управления переносом заряда к процессу управления диушированием при длительном погружении в хлоридные среды.

При рассмотрении химических продуктов и физических структур, возникающих в результате коррозионных реакций, были предложены два режима коррозионного процесса, основанные на времени погружения и их эквивалентных схемах. Все параметры в эквивалентных схемах были скорректированы одновременно, чтобы получить оптимальное значение t к измеренным данным. Моделируемые диаграммы для предлагаемых эквивалентных схем находятся в хорошем согласии с измеренными данными. # 2000 Elsevier Science Ltd. Все права защищены.

Выводы данной работы были следующие:

1. Наблюдалась пористая морфология поверхности АНК, и поры становились однородными, при добавлении Со. Поры СоАНС частично закупоривались продуктами коррозии при погружении в раствор NaCl и обеспечивали барьерный слой для дифракции кислорода;

2. ANC-ZN и CoANC-ZN являются более благородными, чем чистый цинк, они могут обеспечить достаточную жертвенную защиту для железа и стали. В хлоридистых средах CoANC-ZN достигают устойчивого состояния быстрее, чем ANC-ZN;

3. Форма графика импеданса показывает изменение коррозии ANC-ZN и CoANC-ZN от процесса управления переносом заряда до процесса принятия решения при погружении. График полного сопротивления CoANC-ZN показывает эффекты ограниченного слоя.

4. Во время коррозии в хлоридистой среде были предложены два способа коррозионного процесса, основанные на времени погружения и их эквивалентных схемах, в ходе коррозии в хлоридистой среде, состоящей из: (1) слоя пористого силиката над тонким слоем барьера оксида цинка / гидроксид цинка, слой при более раннем погружении и (2) слой пористого силиката поверх частично пористых продуктов коррозии цинка. Моделируемые диаграммы для предлагаемых эквивалентных схем показывают сходимость с измеренными.

5. Порошковая стойкость CoANC-ZN выше, чем у ANC-ZN, и разница со временем возрастает, в результате продукты коррозии частично закупоривают более мелкие поры в CoANC.

Поляризационное сопротивление, рассчитанное по EIS, соответствует заключению испытания на солевой туман, согласно которому коррозионная стойкость CoANC-ZN выше, чем у ANC-ZN и ZN.» [31]

«Corrosion behaviour of zinc-nickel coatings, electrodeposited on steel» или «Коррозионное поведение покрытий никель-цинк, электроосаждение на стали» [32]

«Изучено электрохимическое поведение жертвенных покрытий никель-цинк, электроосажденных на низколегированную сталь, в нейтральной, солевой водной среде в соответствии с различными условиями приготовления (характер ванны, плотность тока электроосаждения, дегазация и хроматная пассивация).

Устойчивость жертвенных покрытий определяется измерением потенциала открытой цепи во времени, а скорость коррозии оценивается с помощью измерений поляризационного сопротивления и вольт-амперометрических диаграмм. Влияние любой пористости, выявляющей субстрат, определяется диаграммами Эванса для различных уровней смоделированной пористости.

Коррозионное поведение этих отложений тесно связано с содержанием никеля и, в меньшей степени, с их структурой. Она улучшается с помощью

пассивации хроматом, но хроматирующий слой может со временем ухудшаться (длительное непрерывное погружение). Со временем коррозионные продукты, основанные на гидроксиде цинка, образуют барьерную пленку, которая замедляет растворение материала. После длительного погружения поверхность образца, как правило, изнашивается из-за внутренних напряжений, присутствующих в осадке.

Выводы: Коррозионное поведение сплавов Zn-Ni, при использовании в качестве жертвенного покрытия на стали, тесно связаны с содержанием никеля в сплаве. Для аналогичного содержимого, но с различными отложениями (например, отложениями в кислых или щелочных ваннах) разница в поведении объясняется структурой осадка, который затем становится значительным параметром.

В общем, конечная пассивация хромата позволяет повысить стойкость покрытий к коррозии: скорость растворения значительно уменьшается, по крайней мере, в начале погружения, поскольку со временем она изменяется и приближается к значениям, полученным для непассивированных образцов. Это связано с тем, что защитный слой недостаточно устойчив. Испытания проводятся при непрерывном погружении (до 48 часов), что делает условия наиболее серьезными, чем те, которые встречаются при нормальной атмосферной коррозии.

Однако, образующиеся таким образом продукты коррозии, постепенно покрывают поверхность образца барьерной пленкой, и, вследствие этого, скорость коррозии снижается.

Какой бы ни был сплав Zn-Ni, его коррозионное поведение сильно зависит от кадмиевого осадка, который он замещает. Образцы кадмия корродируют медленно и равномерно, тогда как отложения Zn-Ni корродируют локализованным образом с появлением поверхностного растрескивания и частичного обесцинкования [32].»

«The metallurgy of zinc-coated steel» или «Металлургия оцинкованной стали» [33]

«Образование покрытий из цинка и цинкового сплава на стали является одним из наиболее важных в коммерческом отношении методов обработки, используемых для защиты стальных деталей, подвергающихся воздействию агрессивных сред. С технологической точки зрения принципы гальванизации остались неизменными, поскольку это покрытие использовалось более 200 лет назад. Однако из-за новых применений в автомобильной промышленности и строительной индустрии в последнее время был проведен значительный объем исследований по всем аспектам процесса гальванизации и новым типам цинковых покрытий. В этой статье обсуждается металлургия оцинкованной стали с научной точки зрения для развития отношений с практическими приложениями. Методы горячего цинкования, то есть периодические и непрерывные процессы, будут, прежде всего, рассмотрены наряду с фазовыми равновесиями и кинетикой Fe-Zn. Промышленное добавление алюминия к ванне с цинком приводит к трем важным типам покрытий, оцинкованных, галфан и гальвалюм, где происходят сложные реакции на границе между покрытием и подложкой. Равновесие Fe - Zn - Al будет рассмотрено в свете недавних исследований по образованию и разрушению растворимости и ингибирующего слоя. Эффект состава стальной подложки на эти реакции также будет критически проанализирован. Наносимые покрытие или сплав покрытия специально выбирают для получения желаемых свойств. Рассматривается морфология покрытий оцинковки, галфан и гальвалюма, а также эффект термообработки для получения покрытия с гальваническим покрытием. Наконец, будет обсуждаться влияние микроструктур этих покрытий на важные свойства коррозии, формовости, свариваемости и способности к окрашиванию.

Хотя цинковые покрытия часто используются в покрытом состоянии, некоторые изделия требуют окрашенной поверхности и, следовательно, способность к окрашиванию является важным конструктивным свойством покрытия. Было показано, что большой материал с глянцевым покрытием трудно окрашивать, поэтому большинство окрашенных изделий являются либо с минимальным блеском, либо закаленными. В большинстве окрашенных продуктов композит комплексного покрытия используется для защиты от коррозии. В дополнение к листовой стали с покрытием из Zn композит включает предварительную обработку цинк-фосфатом или тонкослойное покрытие сложным оксидом, грунтовку и различные верхние покрытия. Проведена большая работа по химическим предварительным обработкам, и подробное обсуждение технологии окраски цинковых покрытий выходит за рамки данной статьи. В автомобильной промышленности, после предварительной обработки, большинство автомобильных кузовов загрунтованы электрофоретической краской (e-coat), и, как результат, устойчивость к кратеру e-coat является важным свойством. При высоких напряжениях e-coat происходит искрообразование в результате превышения диэлектрических свойств наносимой краски оно вызывает локальное выделение тепла, разрушение и преждевременное затвердевание краски. После затвердевания краски эти искривленные области образуют точечные кратеры, которые приводят к образованию красящей поверхности с неблагоприятным внешним видом. Таким образом, устойчивость к кратеру e-coat, выраженная в пороговом напряжении кратера, является существенным свойством способности к окрашиванию. Эти результаты показывают, что гальванический сплав цинка с железом имеет большую тенденцию к образованию дефектов кратера, чем оцинкованные стали, хотя гальваноматовые покрытия превосходят оба. Однако лакокрасочное покрытие с гальваническим покрытием лучше, чем

оцинкованное покрытие из-за микроскопически шероховатой поверхности, сформированной в результате фаз Fe-Zn сплава во всем покрытии [33]».

Стандартные проведения электрохимических исследований:

«Определение скорости коррозии металлов по количеству выделившегося водорода» [12].

«В данной работе целью является определение влияния состава металла на скорость коррозии в 10%-ном растворе серной кислоты по убыли массы образцов (гравитационный метод) и по объему выделившегося водорода с их поверхности.

Количество водорода, выделяющегося при коррозии металлов на катодных участках, можно определять различными способами. Один из них заключается в том, что образец помещают в среду и собирают выделяющийся водород в заполненный тем же раствором эвдиометр на основе бюретки.

Помимо простоты, точности и возможности измерять очень небольшие количества выделившегося газа определение скорости коррозии по количеству водорода также удобно тем, что позволяет непрерывно следить за изменением скорости коррозии во времени. Определение скорости коррозии железных сплавов проводят в 10%-ном растворе серной кислоты. Образцами для испытания служат: серый чугун (структура: феррит + перлит + графит); углеродистая сталь; хромоникелевая сталь. Образцы с измеренной поверхностью зачистить наждачной бумагой, тщательно обезжирить венской известью, промыть проточной водой, высушить фильтровальной бумагой и взвесить на аналитических весах. Подготовленные образцы подвешивают на стеклянных крючках внутри бюреток. Загрузив таким образом все образцы, заполняют бюретки кислотой до необходимого уровня с помощью резиновой груши, записывают уровни жидкости в бюретках (этот момент и является началом опыта). В дальнейшем в течение 100 мин запись повторяют каждые 20 мин. После окончания опыта открывают зажимы, выпускают кислоту из

бюреток и снимают образцы. Образцы необходимо промыть водой под краном, высушить и взвесить» [12].

«Защита стали от коррозии с помощью анодного протектора» [12].

«Цель работы: исследовать эффективность защиты сталей от коррозии в нейтральном электролите с помощью протекторов (Mg, Al, Zn), определить радиус их действия и дать качественную характеристику работы протекторов в зависимости от электропроводности электролита (коррозионной среды).

Методика данной работы заключается в следующем: Исследования проводят в растворах. Образцом служит стальной стержень 7-8 мм, длиной 25 см, к одному концу которого на винте прикреплен цилиндрок такого же диаметра, длиной 1 см - из цинка, алюминия или магния. Стальной образец, защищаемый протектором, зачищают наждачной бумагой (вдоль образца), промывают в проточной воде со щеткой и вытирают фильтровальной бумагой. Помещают стальной стержень с прикрепленным к нему протектором в ванну на стеклянные подставки. Через воронку, доходящую до дна, в ванну наливают раствор. Через 10...15 мин при помощи масштабной линейки определяют расстояние от места прикрепления протектора до первого синего пятна на стальном стержне. Вылив раствор, вынимают образец и готовят его так же, как описано выше, для следующего опыта. Ванну и подставки ополаскивают водопроводной водой. Радиус действия протектора в других растворах определяют так же, как и ранее. По окончании определения радиуса действия цинкового протектора берут стержень с прикрепленным протектором из алюминия и устанавливают аналогичным образом влияние электропроводности раствора на радиус действия алюминиевого, а затем и магниевых протекторов. Результаты представляют кривых, выражающих зависимость расстояния от протектора до появления пятен турбулентной сини от удельной электропроводности раствора.» [12].

«Снятие анодной потенциостатической кривой» [12].

«Цель работы: снятие поляризационных кривых прямым и обратным ходом в потенциостатическом режиме на медном электроде в нейтральном растворе электролита, изучение пассивности металла.» [12].

«Электролит - 3%-ный раствор NaCl. Источником тока служит аккумулятор на 4 В, замкнутый на небольшое сопротивление $R \approx 5...10$ Ом. Поляризующая э.д.с. потенциометрически снимается с сопротивления и подается на ячейку. В качестве электролитической ячейки служит химический стакан. Катод берется большой поверхности (около 10 см²) для уменьшения омического и поляризационного сопротивления, а анод - площадью не более 1 см². При разных положениях подвижного контакта на реостате на ячейку будет подаваться каждый раз новое, но постоянное напряжение. При прямом методе снятия потенциостатической кривой после обычной предварительной подготовки обеих поверхностей электродов и выдержки в растворе в отсутствие внешней поляризации потенциал поляризуемого электрода постепенно повышают, проходя последовательный ряд значений от стационарного потенциала до 2 В с интервалом в 0,1 В. Продолжительность выдержки на каждой точке целесообразно принять одинаковой, например 2 мин, 5 мин и т.д., регистрируя каждый раз силу тока i по показаниям микроамперметра. Более длительная выдержка необходима в области потенциалов, в которой происходит пассивация электрода (или при переходе от пассивного состояния в активное при обратном ходе снятия поляризационной кривой).

В результате снятия поляризационных кривых прямым и обратным ходом и графической обработки полученных данных в координатах анодный потенциал - плотность тока находим следующие характеристики анодного поведения меди:

потенциал пассивации;

критический ток пассивации;

потенциал активирования при обратном ходе снятия поляризационной кривой;

силу тока в пассивной области поляризационной кривой;

потенциал начала выделения кислорода. » [12].

«Влияние органических добавок на наводороживание стальных катодов при электроосаждении кадмия» [12].

«Цель работы: изучение процесса наводороживания стали при нанесении гальванопокрытий из электролитов, содержащих ингибиторы наводороживания и влияния режимов электролиза (D_k , δ , τ) на пластичность проволочных образцов из высокопрочной стали. Режимы электролиза указываются преподавателем.

Электролитические покрытия (иначе - гальванопокрытия) широко используются в современной металлообрабатывающей, авиационной, радиотехнической, электронной промышленности как для защиты черных металлов от коррозии, так и для придания поверхности металлов специальных свойств (блеска, паяемости, износостойкости и пр.).

При электроосаждении многих металлов на катоде одновременно с разрядом ионов металла происходит и разряд ионов гидроксония H_3O^+ , что вызывает наводороживание электролитического осадка и металла основы. Выделяющийся на поверхности катода водород в виде $\text{H}_{ад}$, абсорбируется приповерхностными слоями металла основы, вызывая нарушения его внутренней структуры, создавая «запорный слой» для диффузии в глубь металла основы и ухудшая все физико-механические свойства катодно обрабатываемого металла. Вследствие наводороживания металла основы детали приобретают выраженную хрупкость, снижается пластичность стали, она становится менее долговечной при статических и циклических нагрузках («усталостная прочность»), возникают внутренние напряжения в слое металла покрытия (Ni , Cr), которые приводят к растрескиванию и отслаиванию

отдельных его частей от основы. Для уменьшения охрупчивания вследствие наводороживания при нанесении гальванических покрытий в заводской практике детали подвергают «отпуску» в печах в течение 1-4 ч. при температуре 150...250°C. Термическая обработка деталей, как правило, не приводит к полному восстановлению механических свойств, а в некоторых случаях (например, хромирование) даже вызывает дальнейшее их ухудшение. Для защиты металлов от наводороживания на кафедре физической и коллоидной химии КГУ созданы органические ингибиторы наводороживания, которые часто действуют и как хорошие ингибиторы электрокристаллизации металлов (блескообразователи).» [12].

Как говорилось ранее (глава 1.3) исследование коррозионных процессов, на сегодняшний день, проводят с помощью специальных приборов потенциостатов, и, разработанных для них программ, в основном проведение исследований на данном приборе имеет стандартный ряд действий, экспериментальная часть данной работы состоит в следующем:

Тема данной работы «Изучение коррозии и анодного растворения железного электрода» [9].

«Для управления потенциостатом используется специализированное программное обеспечение (рисунок 4), которое работает в двух основных режимах:

в автоматическом режиме (вызывается в меню «Прибор»/«Программатор»), предназначенном для изучения быстрых процессов и требующем предварительно задать полную программу измерений до начала эксперимента;

в режиме ручного управления (вызывается в меню «Прибор»/«Панель управления»), который обычно используется для изучения медленных процессов или для предварительного «знакомства» с изучаемой

электрохимической системой и выбора оптимальной программы измерений.

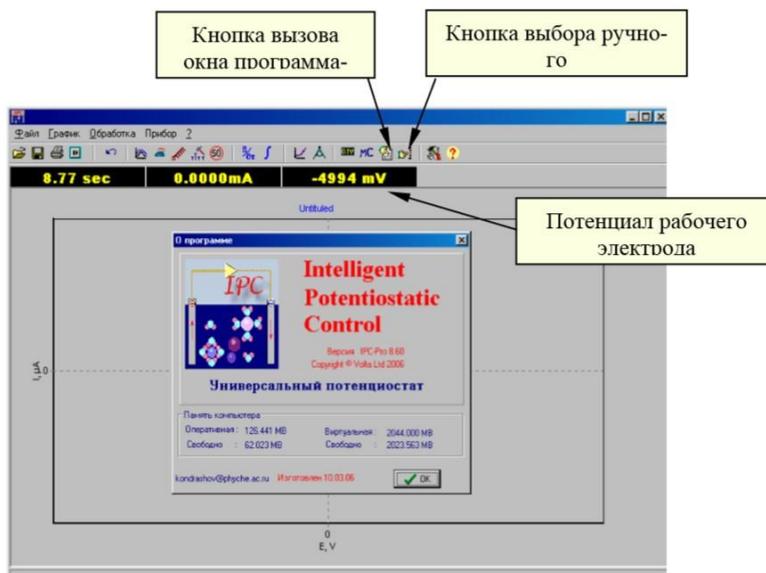


Рисунок 4 — Внешний вид главного окна программы управления потенциостатом IPC-Pro

Схематическое изображение электрохимической ячейки, используемой в практикуме по физической химии Химического факультета МГУ, представлено на рисунке 5:

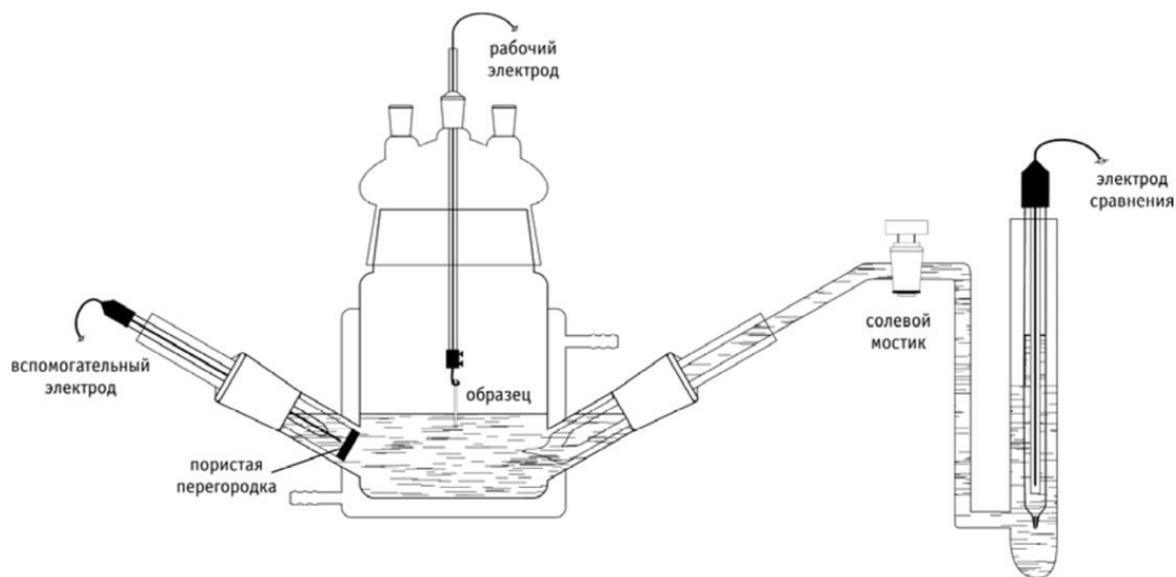


Рисунок 5 — Схематическое изображение электрохимической ячейки

Перед выполнением задачи сначала аккуратно моют стеклянные части ячейки водопроводной водой и тщательно ополаскивают их дистиллированной водой. Собирают ячейку (рисунок 5) и заполняют ее наполовину раствором, состав которого дан в соответствующем варианте задачи. Примыкающий к центральной части ячейки капилляр солевого мостика заполняют до крана рабочим раствором, а часть, примыкающую к сосуду электрода сравнения — насыщенным раствором хлорида калия. В сосуд солевого мостика помещают хлорсеребряный электрод сравнения. Исследуемый образец закрепляют в держателе рабочего электрода так, чтобы он был погружен в раствор на 2–3 мм. Клеммы потенциостата подключают к ячейке [клемму «W» (Working) — к рабочему электроду, «C» (Counter) — к вспомогательному, «R» (Reference) — к электроду сравнения]. Запускают управляющую программу IPC-2000, иконка которой расположена на рабочем столе (рисунок 4). Записывают стационарный потенциал электрода в растворе при разомкнутой цепи (E_c), отображаемый в правом индикаторном окне. В том случае, если потенциала нестабилен, и его значение изменяется в пределах сотен милливольт, следует проверить правильность подключения контактов рабочего электрода и электрода сравнения; убедиться в отсутствии воздушных пузырьков в мостике электрода сравнения. Дальнейшие операции выполняют в соответствии с указаниями, данными в варианте работы.

В качестве рабочего электрода используется стальной гвоздь. Обезжиривают гвоздь содой, тщательно промывают дистиллированной водой и закрепляют в держателе, как описано выше. Ячейку заполняют раствором 0,25 М Na_2SO_4 + 0,25 М H_2SO_4 . Переводят управляющую программу в режим ручного управления, выбрав в меню пункт «Прибор» / «Панель управления», либо нажав на соответствующую кнопку на панели инструментов (рисунок 4). В появившемся на экране окне «Управление» задают программу (рисунок 6) для

измерения поляризационной кривой выделения водорода на стальном электроде в области потенциалов от наблюдаемого стационарного потенциала до -1200 мВ.

Установка программы и проведение измерений:

Отменяют флажок для IR-монитора.

Выбирают род работы прибора: «Потенциостат».

Устанавливают автоматический выбор пределов тока.

Вводят с учетом знака значение стационарного потенциала и нажимают кнопку ОК.

Переходят на закладку «Время».

Устанавливают интервал между точками: 200 мс и нажимают кнопку ОК.

Переходят на закладку «Развертка».

Задают начальное направление развертки потенциала (верхний значок из ниспадающего меню).

Задают скорость развертки потенциала, равную 10 мВ/с.

Нажимают на кнопку «Границы», чтобы настроить режим развертки потенциала. Для активации необходимых блоков окна используют кнопки «Далее» и «Назад» (рисунок 5).

При изучении процесса выделения водорода на исследуемом электроде устанавливают в блоке «Критическое условие» значение потенциала развертки: -1200 мВ и выбирают знак « \leq ».

В блоке «Действие по условию» устанавливают команду «Изменить направление развертки».

В качестве критического условия 2 вводят величину начального (стационарного) потенциала (для измерения циклической вольтамперной кривой).

Поскольку в данной программе под циклом подразумевается развертка потенциала только в одном из направлений (в сторону катодных или анодных

потенциалов), то для изменения направления развертки в ходе измерения вольтамперной кривой задаваемое число циклов должно быть не менее двух.

В общих настройках устанавливают функции сброса кулонометра «При старте» и записи кривой «Начать при старте».

По окончании ввода настроек границ развертки нажимают кнопку «Применить».

Нажимают на диалоговой панели «Управление» кнопку включения ячейки (рисунок 6). При этом под ней загорается красная лампочка.

Включают развертку потенциала нажатием кнопки “ОК” (на закладке «Развертка»). При этом рядом с ней начинает мигать желтая лампочка.

После достижения критического (конечного) потенциала развертки завершают запись поляризационной кривой, нажав на правую нижнюю кнопку панели «Управление».

Отключают ячейку и возвращают программатор в исходное состояние кнопкой «Сброс».

Выбирают команду меню «Файл / Сохранить как», находят (или создают) папку с именем, отвечающим дате измерений, вводят имя файла и щелкают на кнопке «Сохранить».

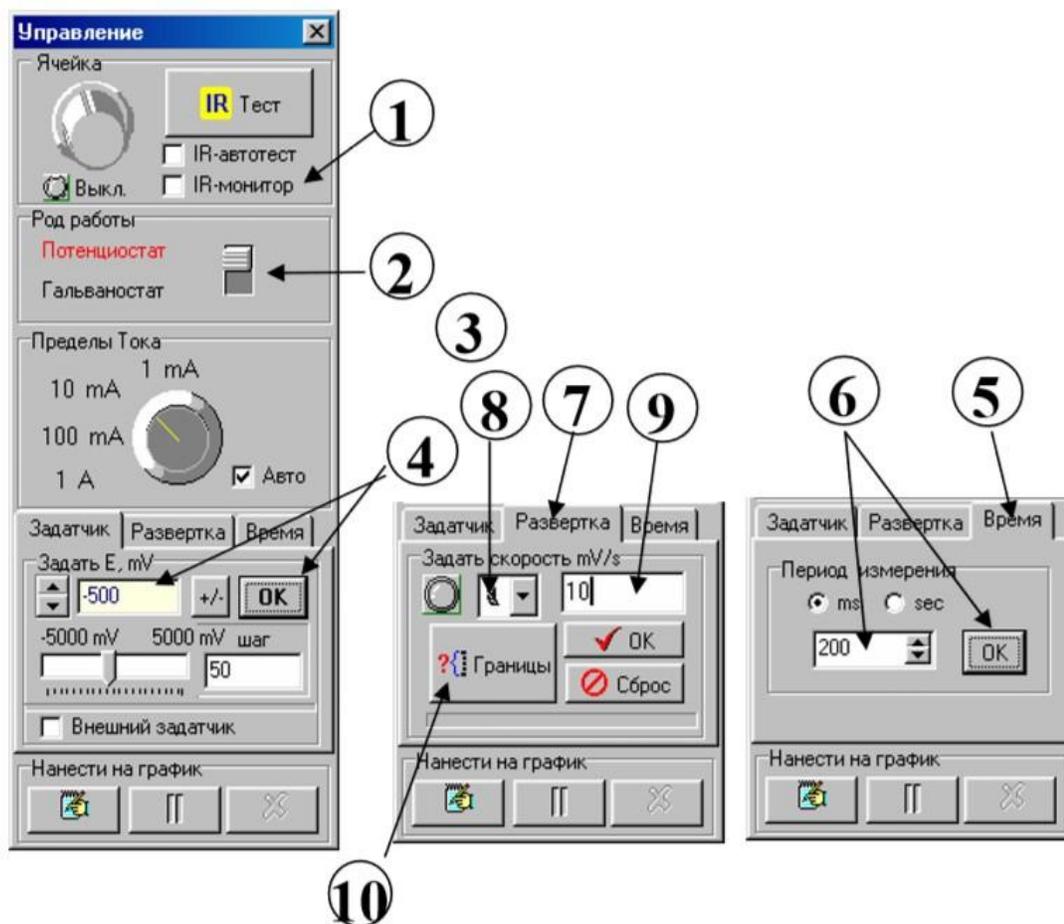


Рисунок 6 — Процедура установки программы измерений в ручном режиме управления прибором

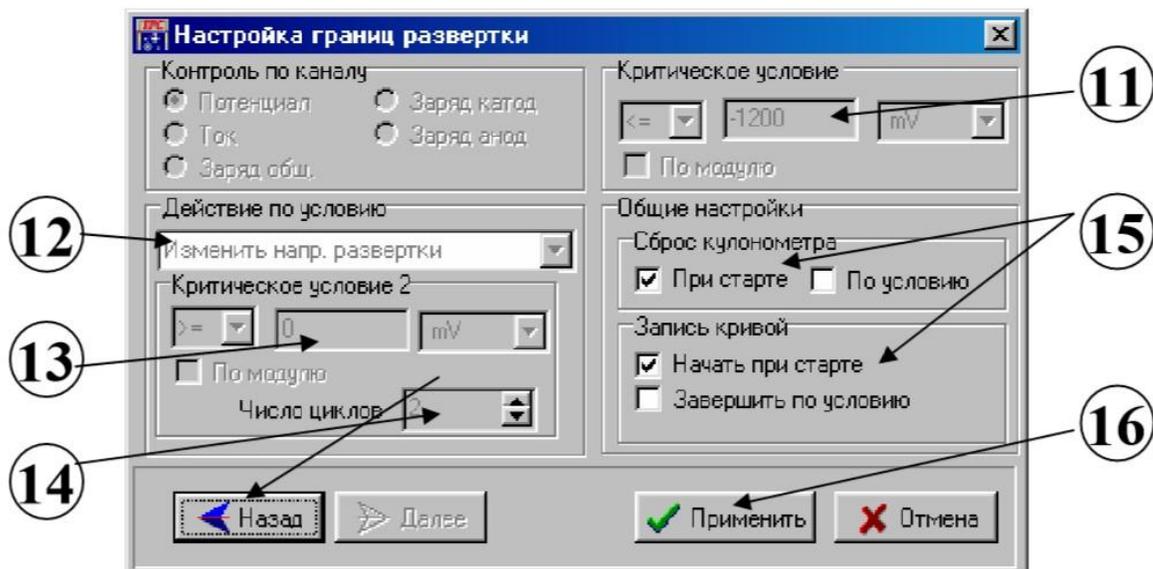


Рисунок 7 — Установка параметров развертки потенциала в ручном режиме управления прибором

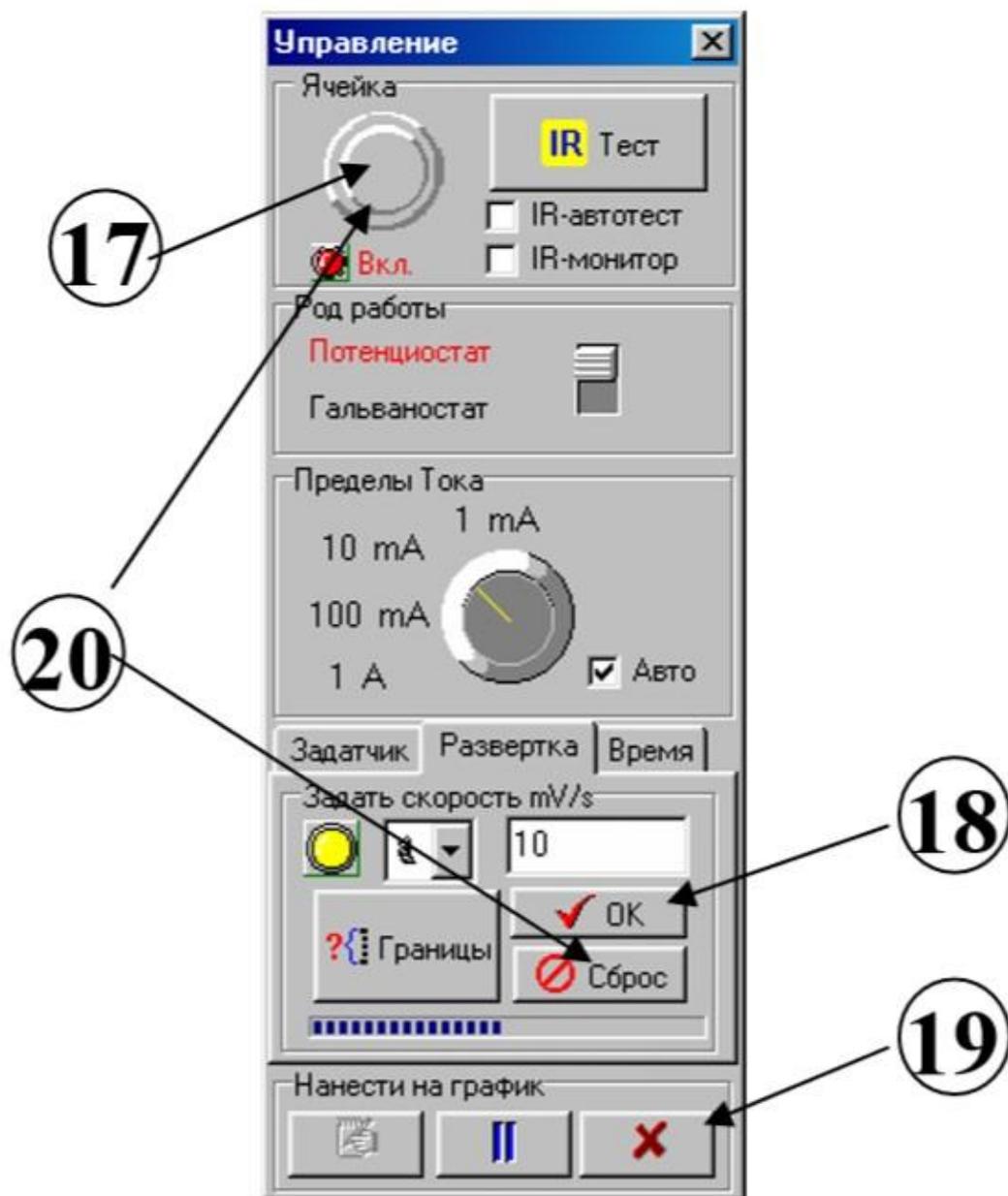


Рисунок 8 — Проведение измерений в ручном режиме управления потенциостатом.

В той же последовательности устанавливают на программаторе новую программу для измерения поляризационной кривой анодного растворения и пассивации железа от стационарного потенциала рабочего электрода до +2000 мВ. Для этого в заданной ранее программе измерений изменяют направление развертки, выбрав нижний значок из ниспадающего списка (рисунок 6), а также устанавливают критический потенциал развертки +2000 мВ и знак «>=» (рисунок 7). Включают ячейку и записывают поляризационную кривую по вышеприведенной схеме, сохраняют полученные данные в новом файле. Не забыв отключить ячейку, аккуратно отбирают из нее 1 мл раствора, а затем добавляют в центральную часть ячейки такое же количество насыщенного раствора хлорида калия. Тщательно перемешивают раствор. Вновь записывают анодную вольтамперную кривую. Повторяют измерения несколько раз, последовательно отбирая по 0,5 мл раствора из ячейки и добавляя такой же объем насыщенного раствора хлорида калия. После окончания измерений, отключают потенциостат, предварительно проверив, выключена ли ячейка, выходят из управляющей программы. Аккуратно разбирают стеклянную ячейку и промывают ее водой. Извлекают электрод из держателя, тщательно ополаскивают его водой. С помощью штангенциркуля измеряют геометрические размеры электрода, чтобы оценить площадь поверхности s , контактирующей с раствором.» [9].

Тема второй работы: «Изучение коррозии и анодного растворения никелевого электрода» [9].

«Данный вариант работы, в котором в качестве рабочего электрода используется никелевая проволока, выполняется по той же схеме, что и задача по изучению коррозии и анодного поведения железного электрода. Процедура задания программы измерений и проведения измерений подробно описана выше.

Обезжиривают никелевую проволоку содой, тщательно промывают дистиллированной водой и закрепляют в держателе так, чтобы в раствор было погружено примерно 5 мм проволоки. Ячейку заполняют раствором 0,5 М H_2SO_4 .

Устанавливают программу для измерения поляризационной кривой выделения водорода от стационарного потенциала до -800 мВ. Записывают вольтамперную кривую. По окончании регистрации кривой отключают ячейку и возвращают программатор в исходное состояние кнопкой «Сброс», сохраняют измеренную кривую на диске.

Устанавливают на программаторе новую программу для измерения поляризационной кривой анодного растворения и пассивации никеля от стационарного потенциала до $+1800$ мВ. Для этого в заданной ранее программе измерений изменяют направление развертки, выбрав нижний значок из ниспадающего списка, а также устанавливают критический потенциал развертки $+1800$ мВ и знак «>=». Включают ячейку, записывают поляризационную кривую и сохраняют полученные данные в новом файле. Не забыв предварительно отключить ячейку, аккуратно отбирают из нее 5 мл раствора, а затем добавляют в центральную часть ячейки такой же объем раствора 0.25 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 0.5 М H_2SO_4 . Тщательно перемешивают раствор в ячейке.

Записывают вольтамперную кривую и сохраняют данные в новом файле. Записывают еще несколько поляризационных кривых, последовательно добавляя в ячейку по 2 мл насыщенного раствора KCl (предварительно отобрав из ячейки такой же объем раствора). Сохраняют на диске все измеренные кривые.

После окончания измерений, отключают потенциостат, предварительно проверив, выключена ли ячейка, выходят из управляющей программы. Аккуратно разбирают стеклянную ячейку и промывают ее водой. Извлекают

электрод из держателя, тщательно ополаскивают его водой. С помощью штангенциркуля измеряют геометрические размеры электрода, чтобы оценить площадь поверхности s , контактирующей с раствором» [9].

Поиск существующих методик проведения электрохимических испытаний натуральных образцов из высокоуглеродистой стали с гальваноцинковым покрытием до и после их штатного термического обезводороживания, показал, что данные исследования не были проведены, и, на сегодняшний день, из всего множества электрохимических испытаний, не изучены работы, в которых исследовались закономерности процесса коррозионного поведения металла с покрытием и осуществлялся прогноз его долговечности. Что позволяет поставить следующие задачи, на проведение данного метода исследований.

1.5 Формулировка задач проекта

1. Проанализировав условия проведения электрохимических испытаний, следует разработать методику проведения потенциодинамических исследований натуральных образцов из высокоуглеродистой стали с гальваноцинковым покрытием до и после их штатного термического обезводороживания;

2. После методического описания, следует проведение самих исследований закономерности процесса коррозионного поведения металла с гальваноцинковым покрытием до и после их штатного термического обезводороживания;

3. Результатами исследований необходимо представить графики зависимостей изменения электродного потенциала от времени, а также представить в виде графиков потенциодинамические поляризационные кривые при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии, для каждого образца различной толщины;

4. По результатам, полученным в процессе исследований, определить зависимость защитных свойств цинкового покрытия стали Ст70 от способа термообработки образцов;

5. В заключении составить выводы по проделанной работе.

2. Методика проведения исследований потенциодинамических исследований коррозионной зависимости металла с гальваноцинковым от их термического обезводороживания

2.1. Подготовка образцов и оборудования перед проведением потенциодинамических исследований

2.1.1. Подготовка образцов перед проведением потенциодинамических исследований

Поскольку цель исследования состояла в выявлении зависимости защитных свойств цинкового покрытия стали Ст70 от способа термообработки образцов, для анализа влияния наводороживания после электролитического цинкования и последующего обезводороживания на коррозионное поведение производились стандартные потенциодинамические исследования плоских образцов из стали 70 толщиной: 0,5 мм; 1,0 мм; 1,5 мм; 2,0 мм; 2,5 мм, в различных состояниях.

Согласно штатной технологии, гальваническое цинкование образцов производилось в щелочном электролите ($\text{NaOH}=110-120$ г/л, $\text{Zn(мет)}=10-12$ г/л; блескообразователь НТЦ-Р = 8-10 г/л) при плотности тока 5 А/дм² с последующим бесцветным хроматированием. Толщина полученного покрытия составляла 10-15 мкм.

Образцы подбирались из ранее промаркированных нумераций, где отмечены различные состояния, в которых находился образец.

Маркировка образца из стали 70 состоит из 3-х цифр:

1-ая цифра (1 ÷ 5) обозначает толщину образца:

1 – 0,5 мм;

2 – 1,0 мм;

3 – 1,5 мм;

4 – 1,8 мм;

5 – 2,5 мм.

2-ая цифра (1÷4) обозначает состояние образца:

– Образец без покрытия;

– Образец с покрытием без термообработки;

– Образец с покрытием и термообработкой при температуре $190\pm 10^{\circ}\text{C}$ и выдержкой в печи в атмосфере воздуха в течение 10 часов;

– Образец с покрытием и термообработкой при температуре $250\pm 10^{\circ}\text{C}$ и выдержкой в печи в атмосфере воздуха в течение 10 часов.

3-ая цифра (1÷9) обозначает номер образца в партии.

Неисследуемые участки образцов изолировались от среды 2-х компонентным эпоксидным клеем, оставляя рабочую зону (рисунок 9, таблица 3).

Для получения исследуемого участка применялись такие материалы, как силикон, двухсторонний скотч, резиновая подложка, все эти материалы не взаимодействуют с эпоксидным клеем, что позволяет с легкостью их удалить с застывшего образца. Двухсторонний скотч наклеивался в два слоя на середину каждого образца размером около 10x20 мм. Формовку для создания емкости осуществляли при помощи силикона, размер формы составил 30x45x4 мм, на специальной резиновой подложке, в полученную форму заливался эпоксидный клей, на который после укладывался образец, далее проводили снова силиконом форму, общим объемом которая составила около 4500 мм³, в которую заливался клей, объем залитого эпоксидного клея составил 0,0046-0,003 л, в зависимости от вытесненного объема образцами различной толщины, применение двухстороннего скотча как раз гарантировало защиту необходимого участка, который после будет испытываться при патенциодинамических

исследованиях, размеры полученного участка (рисунок 10) указаны в таблице 3.

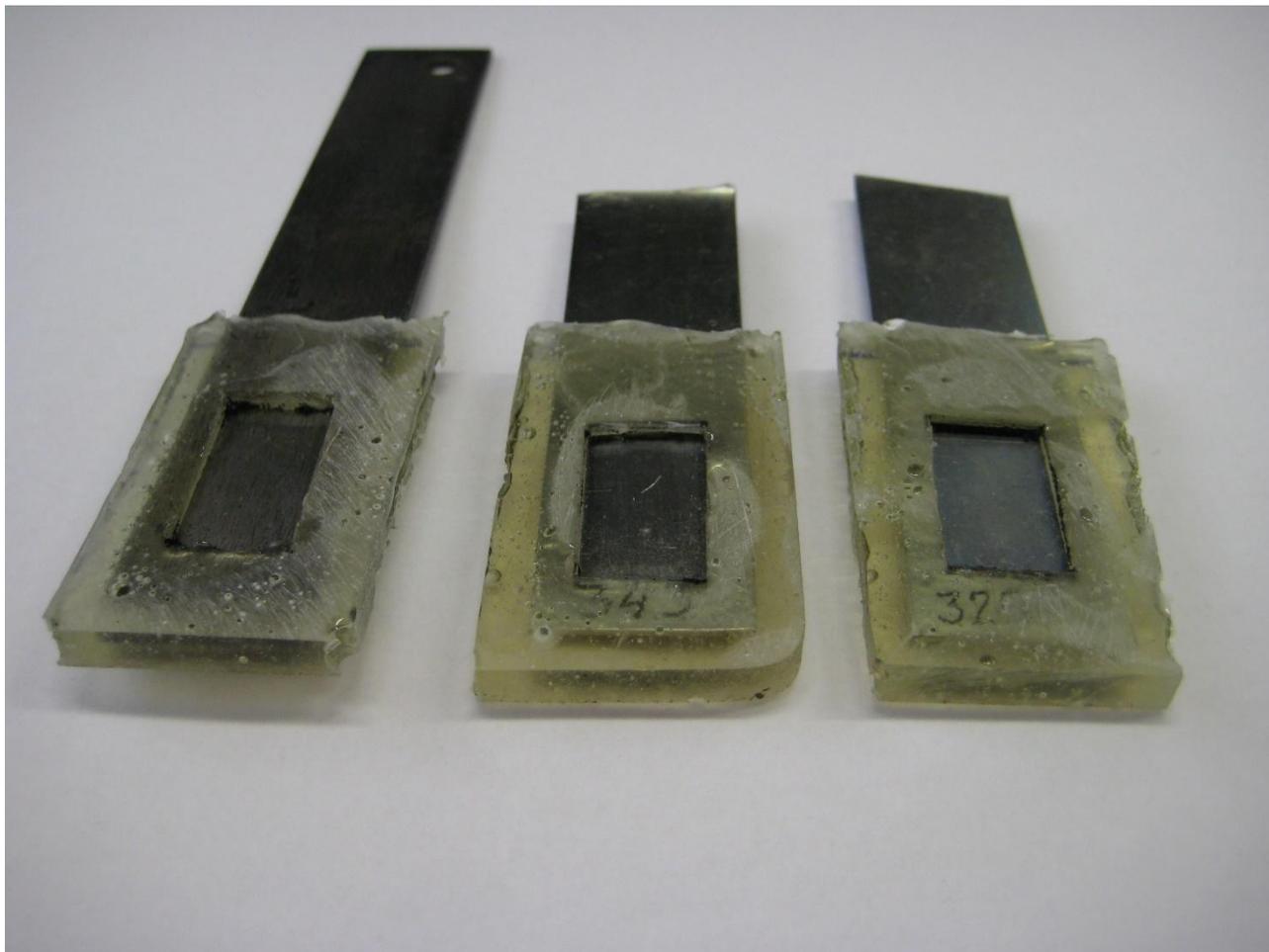


Рисунок 9 — Полученные образцы в результате заливки эпоксидным клеем

Для обеспечения сравнительного анализа площадь контакта с агрессивной средой на всех образцах контролировалась.

В процессе проведения патенциодинамических исследований, необходимо, чтобы площадь исследуемых участков испытываемых образцов была одинакова, для дальнейшей возможности сравнения значений, полученных при одинаковых условиях в процессе испытания образцов.

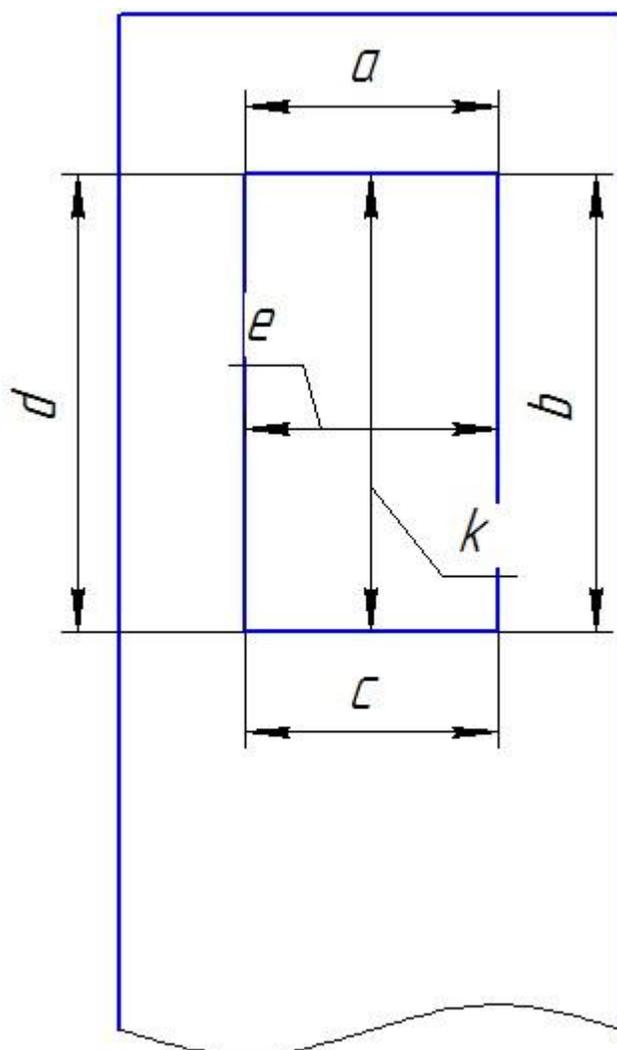


Рисунок 10 — Замеряемые размеры исследуемого участка (рабочей зоны)
(значение указано в таблице 3)

Таблица 3 - Размеры полученного рабочего участка, на образцах

№ п/п	Маркировка образца	Размер испытываемого участка (мм)						Площадь исследуемого участка S , мм ²
		a	b	c	d	e	k	
1	117	12,0	20,6	11,0	20,5	12,0	20,5	239,56
2	127	12,0	21,4	12,0	20,9	12,0	21,4	254,80

3	137	11,9	21,2	12,2	20,9	12,1	21,0	253,80
4	141	11,7	20,9	12,0	20,9	11,9	20,9	248,01
5	216	11,9	20,6	12,1	20,9	12,0	20,7	248,80
6	221	12,0	20,5	12,0	20,4	12,0	20,5	245,60
7	231	11,9	19,8	12,0	20,1	12,0	20,1	239,33
8	241	12,0	20,5	11,5	20,4	11,7	20,5	240,14
9	310	12,0	21,3	11,9	21,5	12,0	21,2	255,36
10	327	11,9	20,7	11,9	19,7	11,9	20,5	240,90
11	333	11,9	21,3	11,5	21,0	11,5	21,5	247,40
12	343	12,1	20,0	11,9	19,5	12,0	20,3	239,20
13	412	11,7	20,5	12,0	20,4	12,0	20,5	243,55
14	429	12,1	21,5	12,1	21,3	12,0	21,4	258,23
15	432	12,0	20,7	11,7	20,4	11,7	21,3	312,00
16	443	12,0	20,6	12,0	20,5	12,0	20,8	247,60
17	517	9,3	21,0	11,8	20,3	12,0	22,4	234,30
18	528	11,8	20,5	11,5	20,5	11,5	20,6	238,20
19	533	11,8	20,5	12,0	21,0	11,8	21,6	249,60
20	543	11,9	20,1	11,6	21,4	11,8	21,6	247,50

2.1.2. Подготовка оборудования перед проведением потенциодинамических исследований

При проведении потенциодинамических исследований использовали следующие оборудования и материалы:

- 1) Патенциостат версии IPC-pro [4] (рисунок 9);

Потенциостаты-гальваностаты серии IPC Потенциостаты применяются как в научных лабораториях, так и в лабораториях электрохимических производств и испытательных лабораториях.

Потенциостаты предназначены для:

исследования процессов осаждения и растворения металлов;

исследования электродных процессов в химических источниках тока;

проведения других электрохимических измерений.

Потенциостаты могут быть использованы:

– в комплексе с установкой ВЭД-06 - для исследования электрохимических процессов осаждения и растворения металлов, химических источников тока, для разработки методов электрохимической защиты металлов и сплавов от коррозионного разрушения. Эти исследования помогают правильно выбрать условия эксплуатации технологического оборудования и продлить сроки его службы.

Программное обеспечение потенциостата позволяет:

задание и редактирование программ-алгоритмов измерений

графическое представление и запись результатов в любом из режимов работ и т.д.;



Рисунок 11 — Потенциостат IPC-pro

Где Work – рабочий электрод (W);

Ref – электрод сравнения (R);

Counter – вспомогательный электрод (C).

2) Электрод сравнения R имеет известный постоянный потенциал;
Вспомогательный электрод С, предназначенный для стабилизации потенциала
(рисунок 12); Рабочий электрод — электрод, на котором исследуются процессы.



Рисунок 12 — Электрод сравнения



Рисунок 13— Вспомогательный стеклянный электрод покрытый платиной

Интенсивное растворение покрытия наблюдается только в кислых средах, поэтому было предложено провести исследования растворения покрытия с 1 молярным раствором HCl — соляной кислоте.

3) Солевой мостик (рисунок 14), заполненный так же хлоридом натрия, с двух сторон которого закрыт фильтровальной бумагой для того чтобы не

допустить смешивание раствора в ячейках, что может сказаться на результате при измерении потенциала.



Рисунок 14 — Стекланный мостик, соединяющий ячейки

Программа РС 2000, данная программа позволяла определить значение потенциала, также благодаря ей можно наглядно проконтролировать построение кривых изменения значения на персональном компьютере;

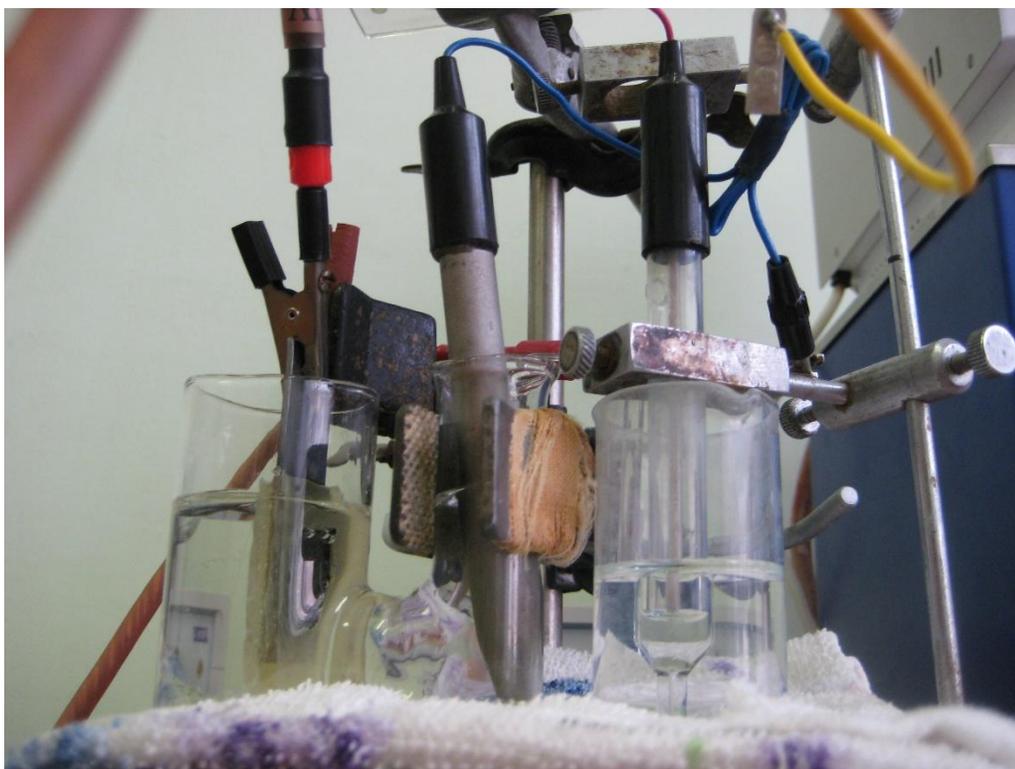


Рисунок 15 — Общий вид установки в сборке

2.2. Методика проведения потенциодинамических исследований

Исследования защитной способности цинковых покрытий производились в одномолярном (1М – концентрация 1 моль/л) растворе соляной кислоты (HCl) и оценивались параметры данного процесса в сравнении с образцами без покрытия различными электрохимическими методами. Оценивались следующие параметры:

1. Динамика изменения потенциала коррозии во времени при растворении покрытия (вольтамперные характеристики при перенапряжениях 200 мВ в катодную и анодную стороны от стационарного потенциала коррозии), что давало информацию об устойчивости покрытия и значению пассивации при конечном растворении.

2. Потенциодинамические поляризационные кривые для исследованных покрытий после процесса растворения при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии E_{corr} . По анализу которых можно было судить о механизме защиты (катодная, анодная защита), сдвиге стационарного потенциала.

Потенциодинамические поляризационные кривые для исследованных покрытий после процесса растворения при потенциалах ± 50 мВ относительно стационарного потенциала коррозии E_{corr} . По анализу которых можно было судить о коррозионных токах, сдвиге стационарного потенциала.

Для проведения потенциостатических испытаний образец 1 опускают в стеклянную ячейку 3, образец подключен к рабочему электроду (W) 9, подключенный к потенциостату, в ту же ячейку 3 опущен платиновый электрод 4, который подключен к вспомогательному электроду (С) 10; соляной мостик 7 соединяет стеклянную ячейку с колбой 3, в которую опущен хлорсеребряный электрод 8, подсоединенный к электроду сравнения (R) 11. Рисунок 16.

Схема измерений представлена на Рисунке 16.

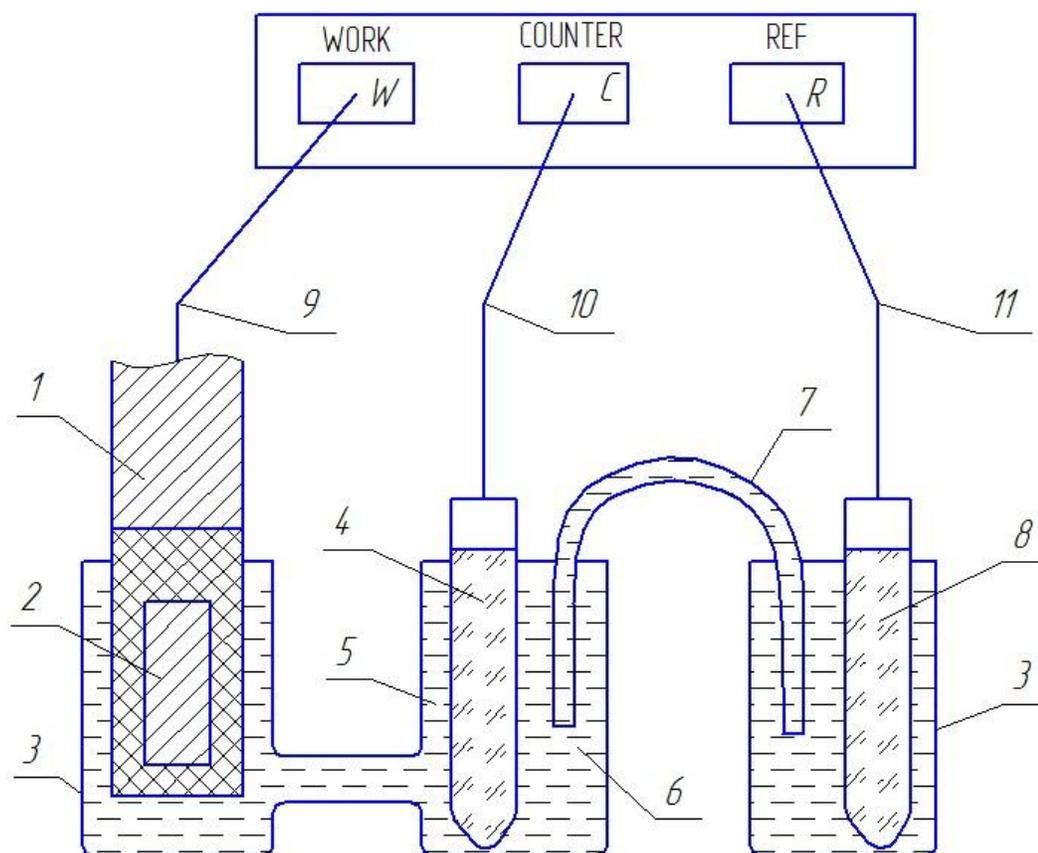


Рисунок 16 – Схема подключения оборудования: 1 – образец; 2 – исследуемый участок образца; 3 – стеклянная ячейка; 4 – платиновый электрод (Pt); 5 – одномолярный раствор HCl; 6 – проницаемая мембрана; 7 – соляной мостик (насыщенный раствор NaCl); 8 – хлорсеребряный электрод сравнения (ЭВЛ-1М); 9 — рабочий электрод (Work); 10 — вспомогательный электрод (Counter); 11 — хлорсеребряный электрод сравнения (Ref)

Значения электродного потенциала определялись с помощью потенциостата IPC Pro с программным обеспечением IPC 2000 на персональном компьютере. После фиксации динамических параметров изменения электродного потенциала (пассивации), его значение стремилось к значению равному стандартному электродному потенциалу железа (-440 mV), что свидетельствовало о процессе растворения цинкового покрытия.

2.3. Проведение потенциодинамических испытаний выбранных образцов

Перед тем как установить исследуемый образец в цепь, его очищают и обезжиривают этиловым спиртом.

Изначально проводилась стабилизация процесса окисления металла, после выравнивания проводилась пассивация при заданных потенциалах.

Постоянное изменение значения потенциала, свидетельствует о неравновесном процессе, из-за постоянного растворения покрытия.

Взаимодействие с кислой средой сопровождается всеми основными процессами, характерными для коррозии [5]: газообразованием (водород) — образованием и отрывом пузырька газа от поверхности металла, его разрушением после всплытия; разъеданием верхнего защитного слоя, подповерхностного слоя и основного металла.

На начальном этапе исследования, на поверхности каждого образца было отмечено активное выделение пузырьков с поверхности образца (рисунок 16), являющимися следствием активного растворения водорода, в процессе стабилизации интенсивность выделения пузырьков заметно снижается. На образцах без покрытия, пузырьки активно не выделялись с поверхности.



Рисунок 17 — Образование пузырьков водорода на поверхности рабочего участка

После проведения всего исследования оборудование отключают, образец отсоединяют от цепи, вынимают из раствора, далее промывают в дистиллированной воде, для удаления кислоты.

3. Результаты проведения потенциодинамических исследований и их обсуждение

Известно, что потенциал железа равен -440 mV , а также, что цинк обладает более электроотрицательным потенциалом. Потенциал после снятия динамики изменения значения потенциала (пассивации) становятся ближе к значению равному к значению потенциала железа (таблица 3), что свидетельствует процессу растворения цинкового покрытия.

Результаты измерений представлены в таблице 3.

Таблица 4 – Результаты потенциодинамических измерений образцов из стали 70 с гальваноцинковым покрытием

Маркировка образца	Площадь исследуемого участка S, мм ²	Начальное значение потенциала E, mV	Значение потенциала после стабилизации в пределах $\pm 50 \text{ mV}$	Значение потенциала после повторного проведения стабилизации в пределах $\pm 50 \text{ mV}$
117	239,56	-429	-422	-424
127	254,8	-956	-602	-594
137	253,8	-999	-581	-575
141	248,01	-999	-598	-590
216	248,8	-450	-441	-440
221	245,6	-986	-629	-626
231	239,33	-994	-610	-607
241	240,14	-993	-601	-597

310	255,36	-446	-387	-387
327	240,9	-978	-598	-586
333	247,4	-950	-538	-513
343	239,2	-979	-570	-550
412	243,55	-438	-456	-453
429	258,23	-990	-604	-597
432	312	-996	-578	-563
443	247,6	-993	-567	-548
517	234,3	-384	-397	-399
528	238,2	-953	-615	-612
533	249,6	-976	-570	-558
543	247,5	-972	-575	-575

При проведении исследований, было отмечено, что вне зависимости от толщины образцов, результаты измерений достаточно хорошо коррелируются друг с другом. Были построены графики зависимостей изменения электродного потенциала от времени (Рисунки 18, 20, 22, 24, 26) и потенциодинамические поляризационные кривые (Рисунки 19, 21, 23, 25, 27) для всех образцов.

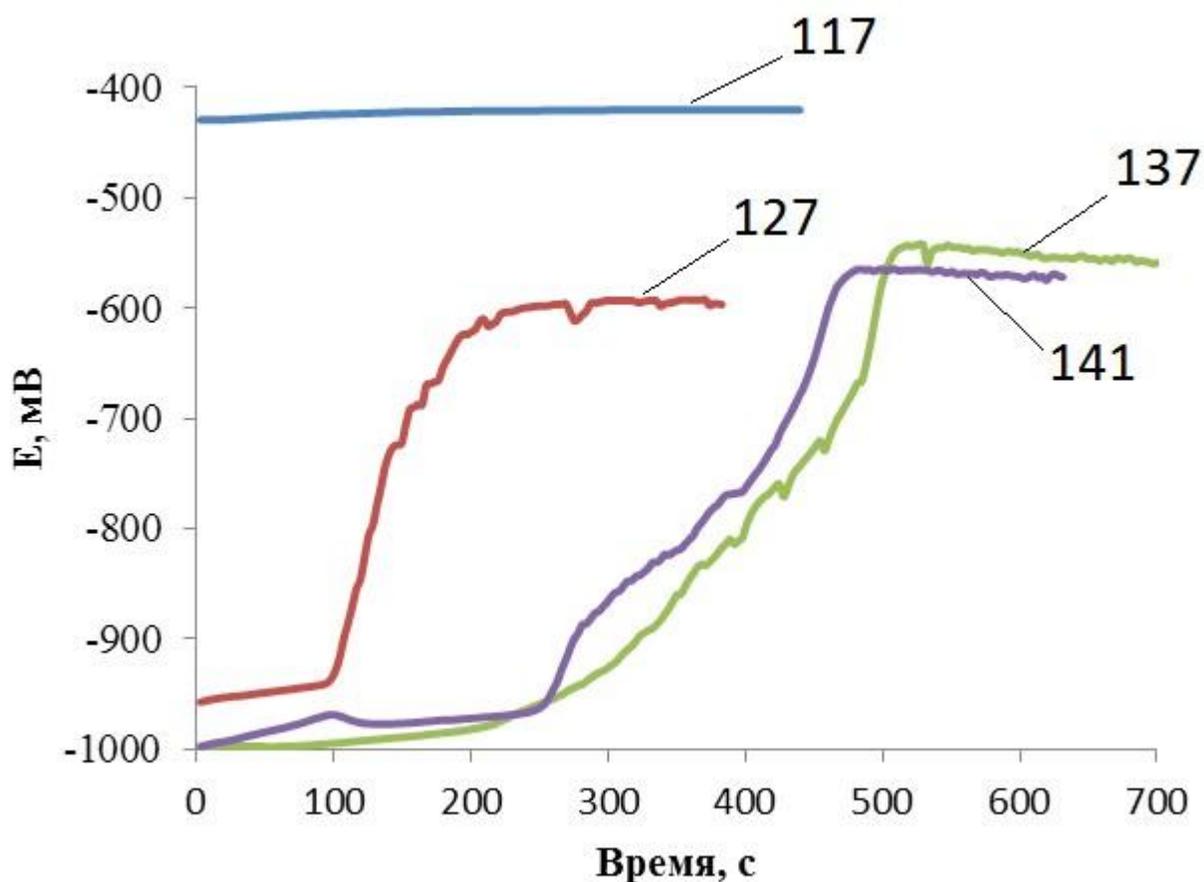


Рисунок 18 – Графики зависимостей изменения электродного потенциала от времени (образцов толщиной 0,5 мм)

Динамика растворения покрытий образцов толщиной 0,5 мм показывает, что покрытие образца без термообработки растворяется быстрее, чем покрытие образцов с термообработкой, однако его пассивация наступает при более отрицательном потенциале, что свидетельствует о большей степени защиты. Динамика растворения покрытий образцов с разными режимами термообработки мало отличаются друг от друга.

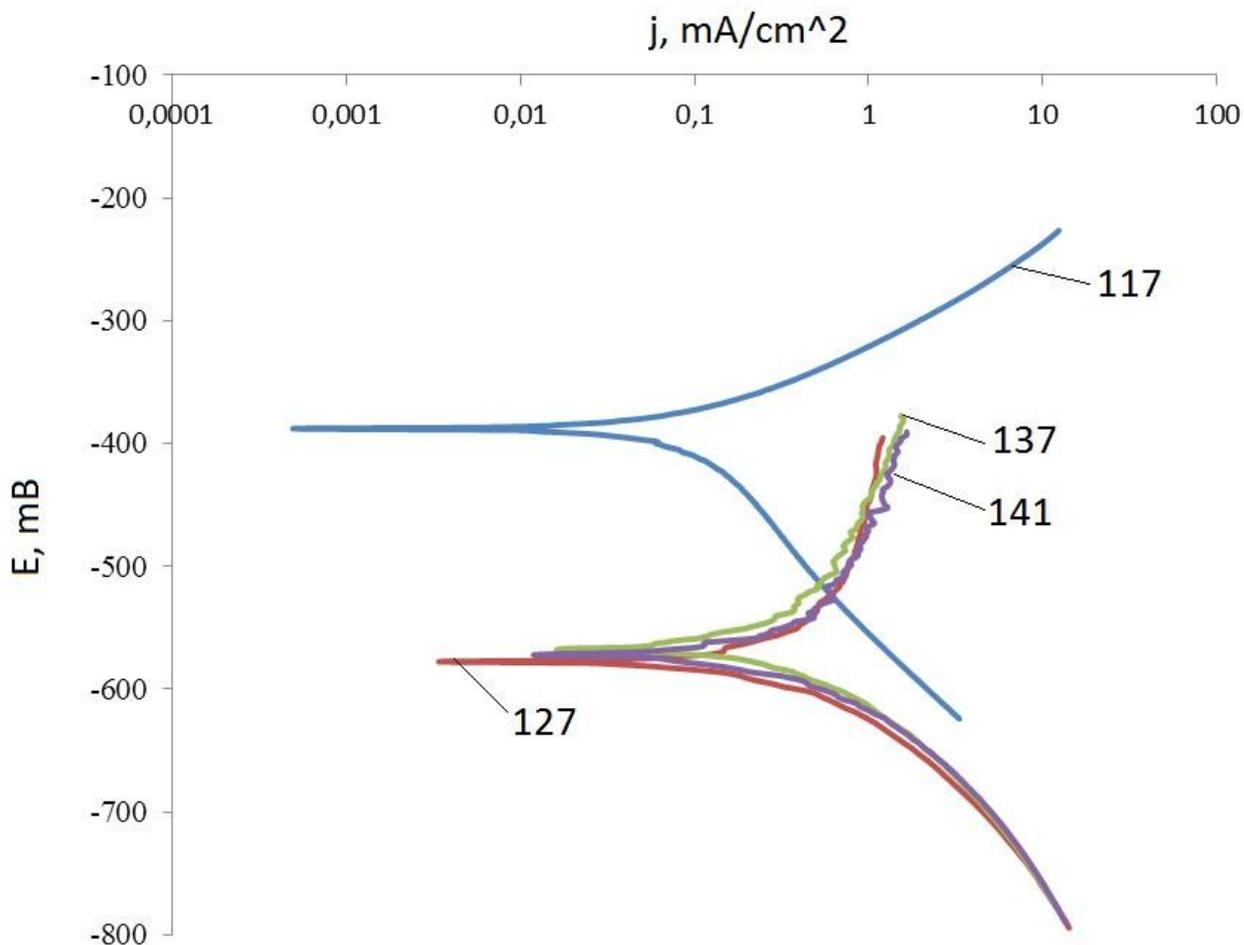


Рисунок 19 – Потенциодинамические поляризационные кривые при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии, для образцов толщиной 0,5 мм; где j - модуль вектора плотности тока

Плотность тока - это количество заряда, протекшего через единичную площадь в единицу времени, то есть - отношение силы тока к площади поперечного сечения проводника, по которому течёт ток. Является векторной величиной.

Графики представлены в логарифмической форме (шкала плотности тока представлена в логарифмической форме). Из-за этого при достаточном отклонении потенциала от стационарного (от того где изначально кривые

сходятся в единую прямую) кривые выпрямляются и в идеале должны представлять собой прямые.

Свойства этих прямых много говорят о механизме коррозионного процесса:

У кривых есть катодная и анодная ветви. Катодная ветвь находится в положительной области потенциала (направлена вверх) от стационарного, анодная соответственно в отрицательной области (направлена вниз), где катодная сторона отвечает за растворение цинка, а анодная — стали.

Катодная ветвь показывает реакцию выделения водорода, т.е. токи, которые при этом возникают. Чем положе наклон катодной ветки и чем ниже сама ветка, т.е. меньше коррозионные токи, тем соответственно медленней идет процесс выделения водорода и выше эффективность защиты. С анодной веткой тоже самое с тем отличием, что она отвечает за реакцию растворения железа.

Стационарный коррозионный потенциал тоже свидетельствует о степени защиты. Чем он дальше смещен в отрицательную сторону, тем в более пассивном состоянии (в плане потенциала) находится поверхность. Тем медленнее идет самопроизвольный коррозионный процесс, так как системе для этого надо преодолеть ту самую потенциальную энергию, которая создается при пассивации.

Сами кривые называются вольтамперные "кривые" ("характеристики").

Результаты потенциодинамических поляризационных исследований при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии E_{согг} свидетельствуют о том, что все образцы имеют схожие характеристики: сдвиг стационарного потенциала в отрицательную сторону, снижение катодных коррозионных токов по отношению к образцу без покрытия. Для образца с покрытием без термообработки потенциал сдвигается немного сильнее.

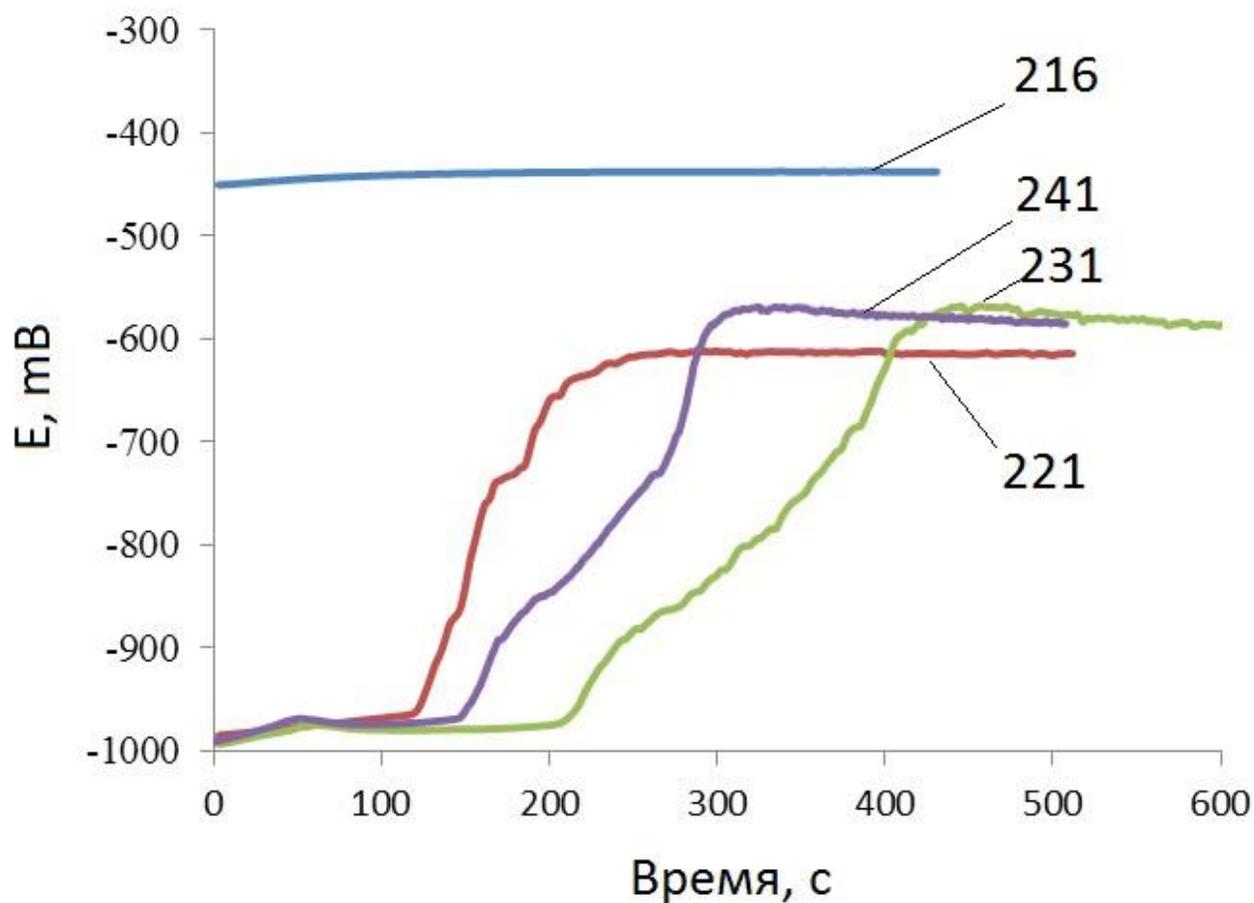


Рисунок 20 – Графики зависимостей изменения электродного потенциала от времени (образцов толщиной 1,0 мм)

Динамика растворения покрытий образцов толщиной 1,0 мм показывает, что покрытие образца без термообработки растворяется быстрее, чем покрытие образцов с термообработкой, но держится немного дольше, чем на образцах с толщиной 0,5 мм. Причем его пассивация наступает при более отрицательном потенциале, что свидетельствует о большей степени защиты.

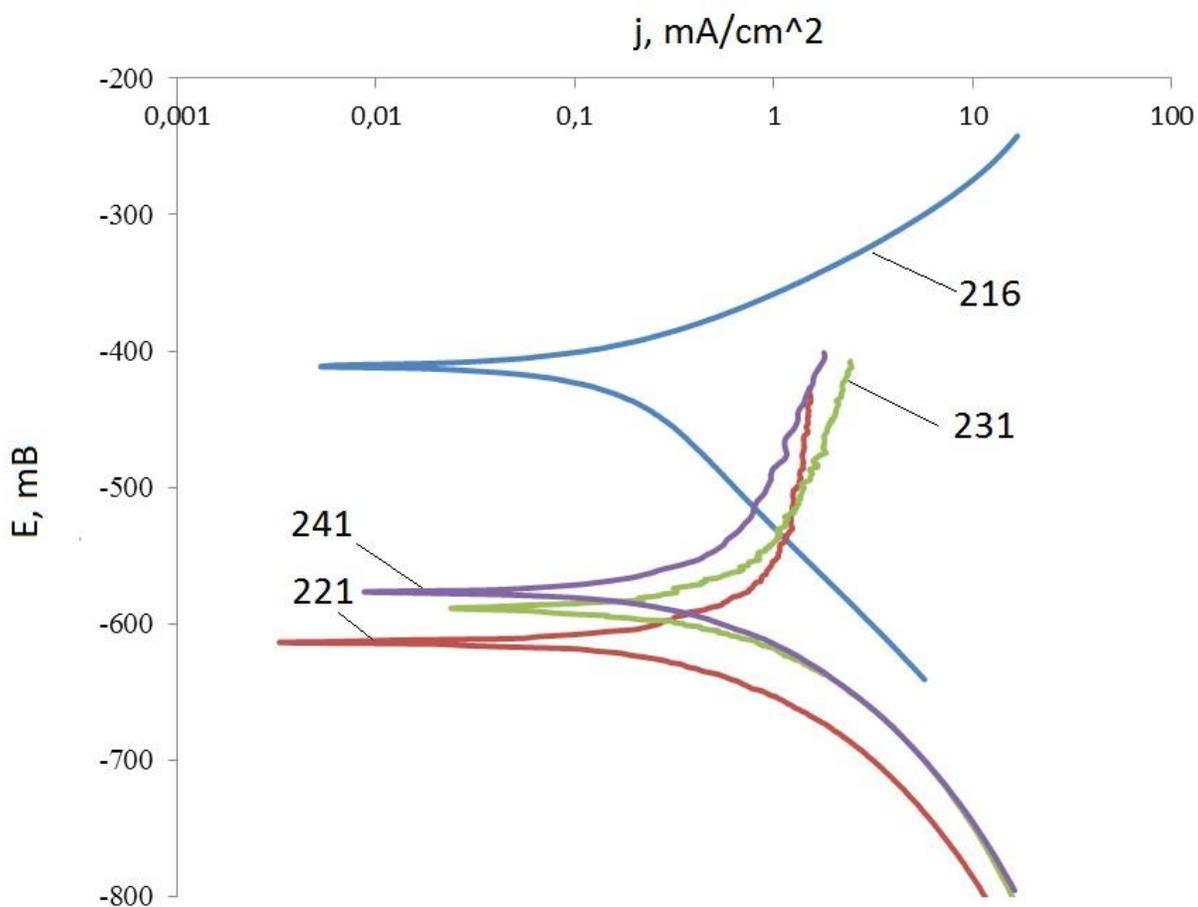


Рисунок 21 – Потенциодинамические поляризационные кривые при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии, для образцов толщиной 1,0 мм

Результаты потенциодинамических поляризационных исследований при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии E_{corr} свидетельствуют о том, что образец с покрытием без термообработки претерпевает сильные изменения. Анодный процесс растворения замедляется сильнее (является лучшим пассиватором), по сравнению с образцами с термообработкой. Однако, происходит некоторое изменение наклона катодной ветки, которое свидетельствует о том, что катодный коррозионный процесс сильно замедляется при достижении определенного значения перенапряжения (отклонения потенциала системы от стационарного коррозионного потенциала).

Стационарный потенциал коррозии для образца с покрытием без термообработки сдвигается намного дальше в отрицательную сторону. На образцах толщиной 0,5 мм данная особенность не проявлялась.

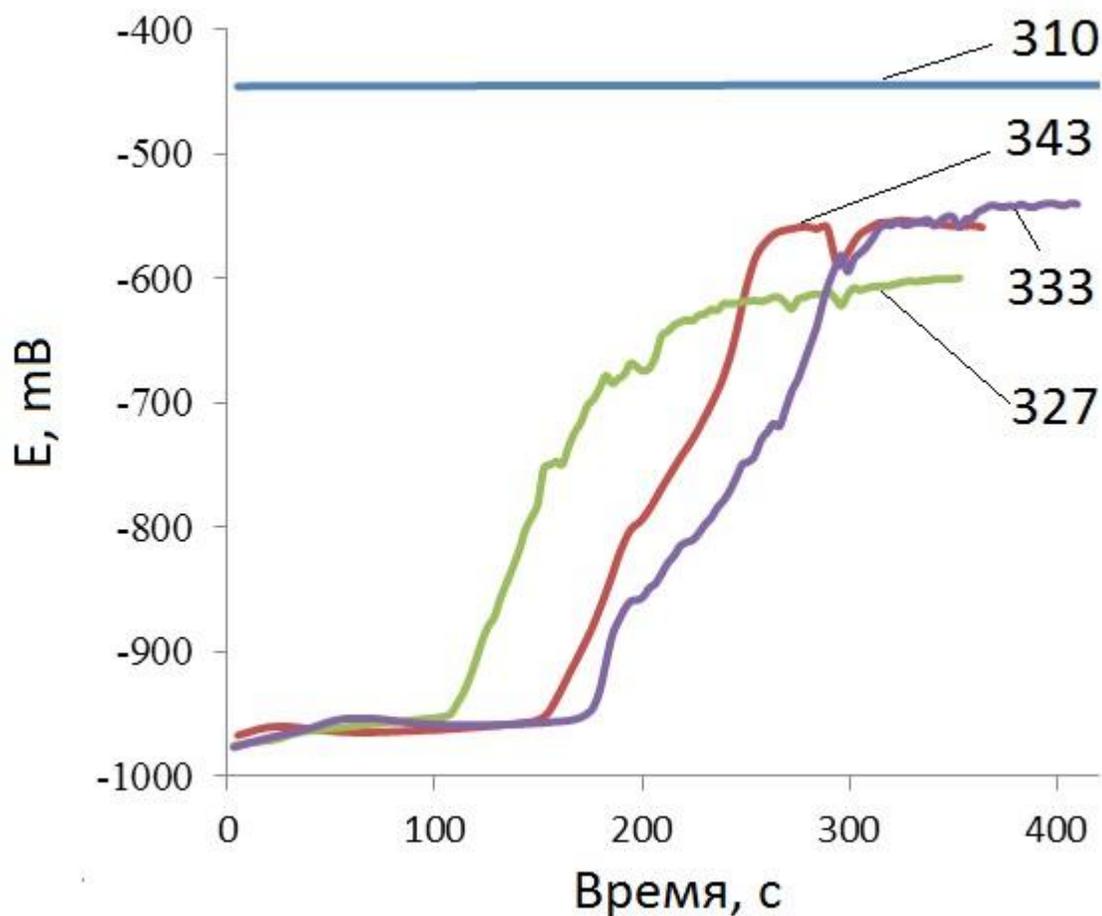


Рисунок 22 — Графики зависимостей изменения электродного потенциала от времени (образцов толщиной 1,5 мм)

Динамика растворения покрытий образцов толщиной 1,5 мм показывает, что покрытие образца без термообработки растворяется быстрее, чем покрытие образцов с термообработкой. Характер зависимости схож с образцами толщиной 0,5 и 1,0 мм. Причем пассивация образца с покрытием без термообработки наступает при более отрицательном потенциале, что свидетельствует о большей степени защиты.

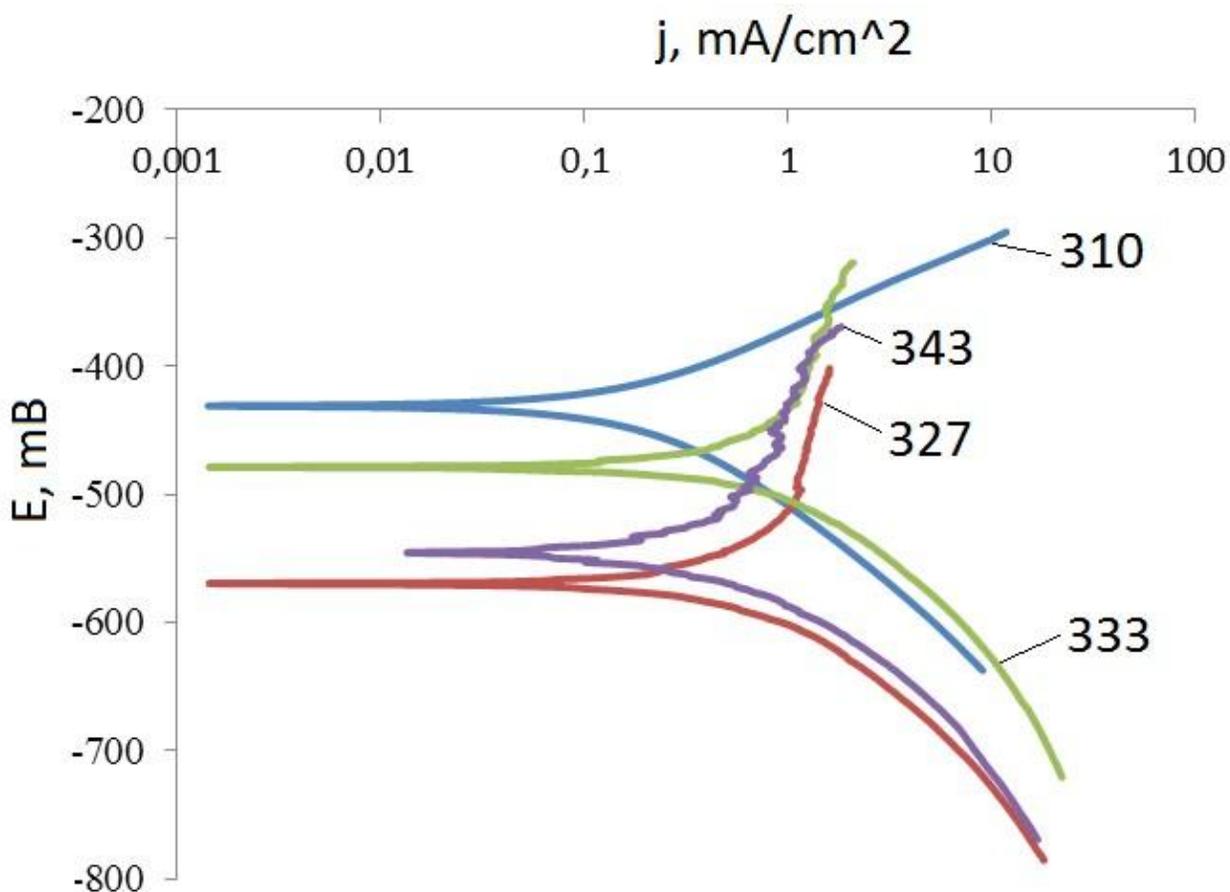


Рисунок 23 – Потенциодинамические поляризационные кривые при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии, для образцов толщиной 1,5 мм

Результаты потенциодинамических поляризационных исследований при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии E_{corr} свидетельствуют о том, что образец с покрытием без термообработки имеет характер кривых, аналогичный образцам с покрытием и термообработкой, однако, стационарный потенциал коррозии для образца с покрытием без термообработки сдвигается намного дальше в отрицательную сторону. Следует отметить, что образец с покрытием и термообработкой по самому "жесткому" режиму проявляет себя намного лучше по сравнению с образцами меньших толщин.

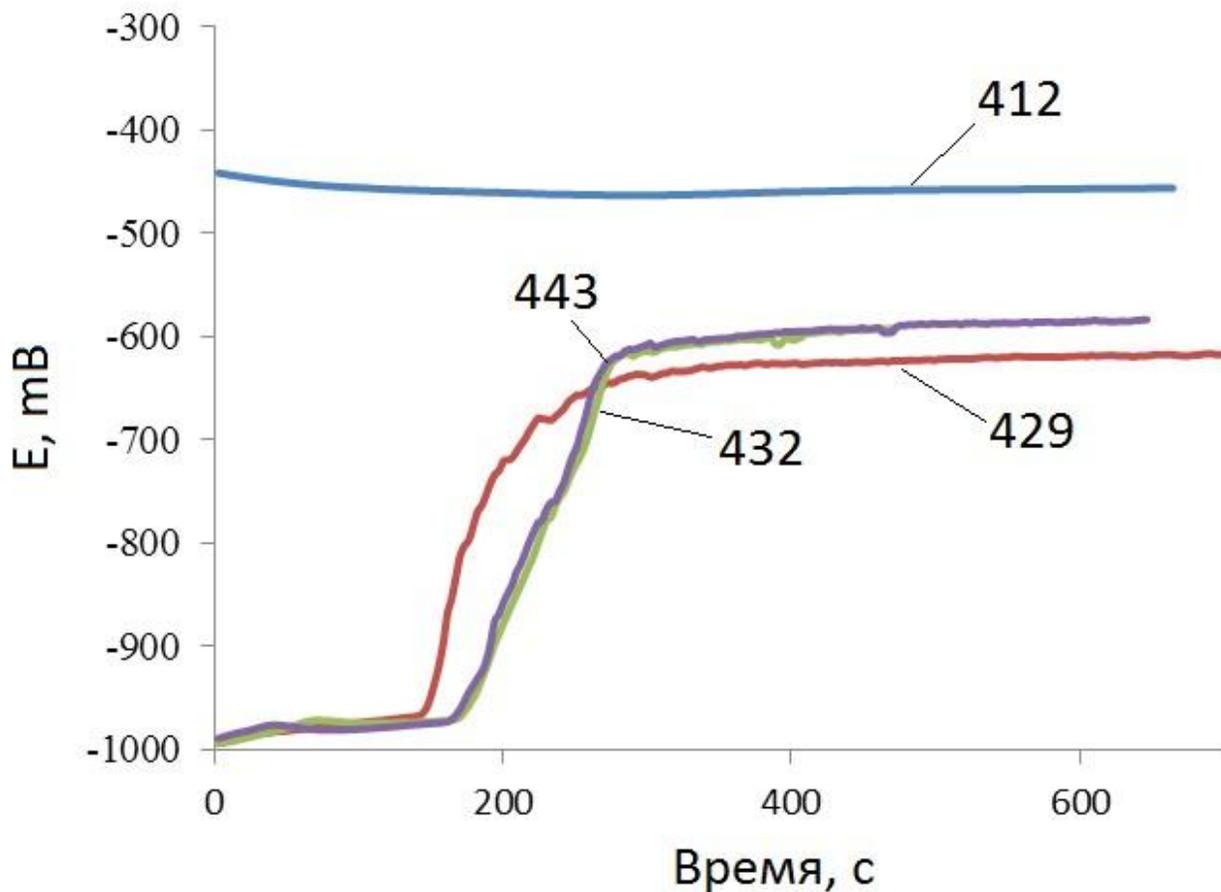


Рисунок 24 – Графики зависимостей изменения электродного потенциала от времени (образцов толщиной 2,0 мм)

Динамика растворения покрытий образцов толщиной 2,0 мм показывает, что покрытие образца без термообработки растворяется лишь немного быстрее, чем покрытие образцов с термообработкой. Таким образом, на данных образцах начинает четче проявляться зависимость от толщины образца. Характер зависимости в целом схож с образцами толщиной 1,0 мм. Пассивация образца с покрытием без термообработки наступает при более отрицательном потенциале, что свидетельствует о большей степени защиты.

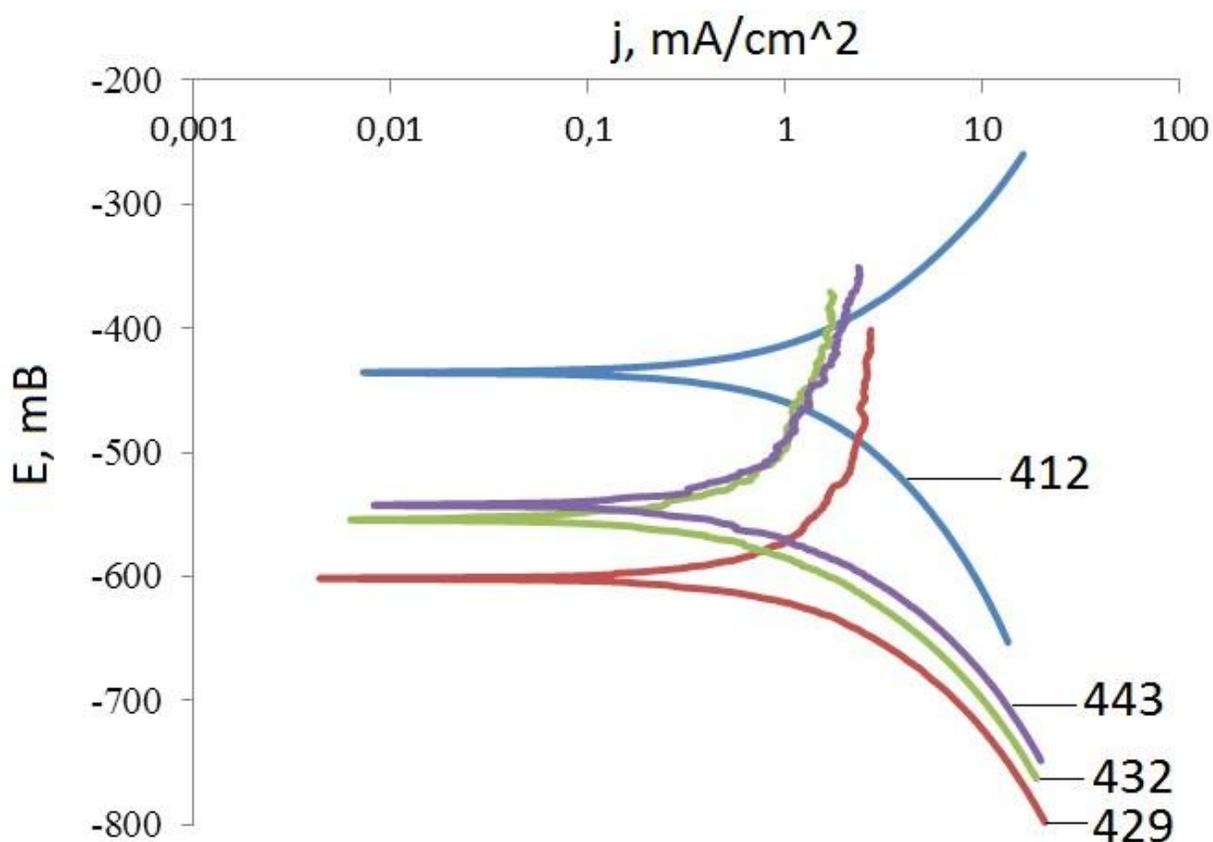


Рисунок 25 — Потенциодинамические поляризационные кривые при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии, для образцов толщиной 2,0 мм

Результаты потенциодинамических поляризационных исследований при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии E_{corr} свидетельствуют о том, что у образца с покрытием без термообработки сильно сдвигается коррозионный потенциал в отрицательную сторону, но общий характер зависимостей и соответственно коррозионный механизм не меняется.

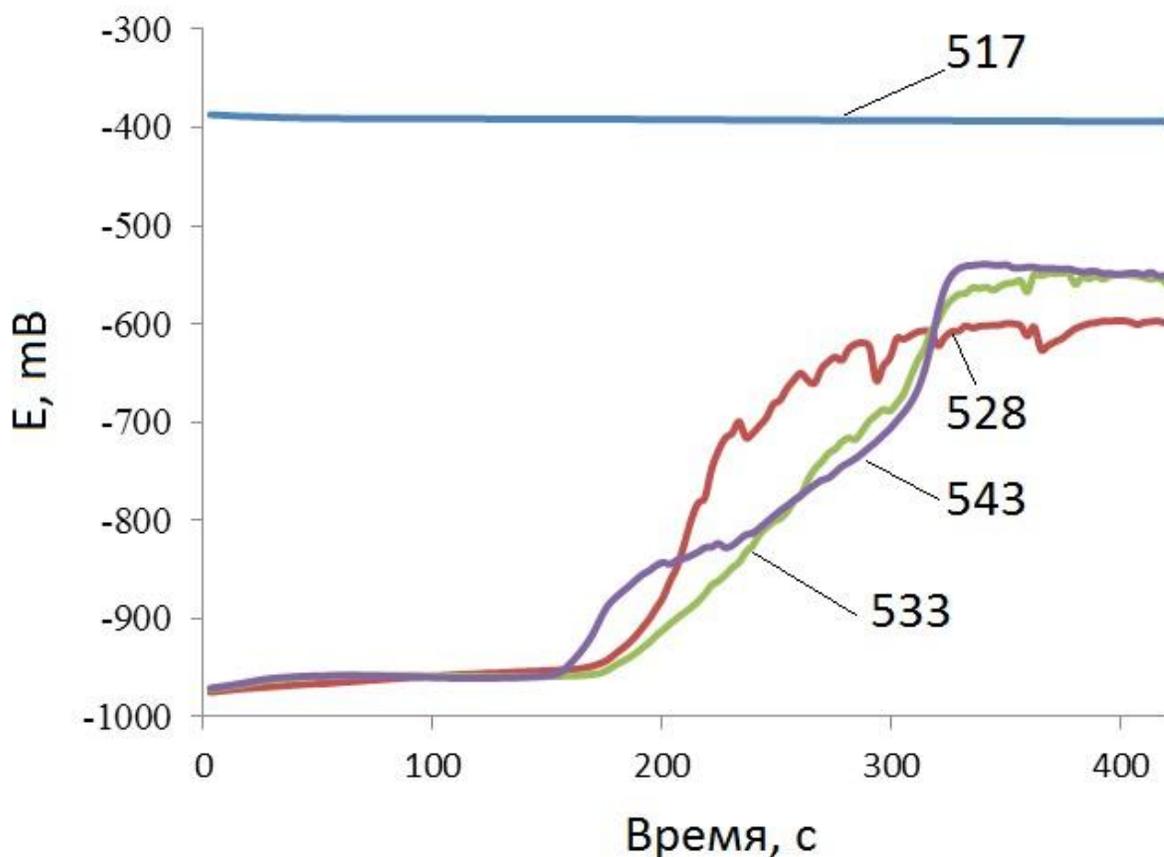


Рисунок 26 – Графики зависимостей изменения электродного потенциала от времени (образцов толщиной 2,5 мм)

Динамика растворения покрытий образцов толщиной 2,5 мм показывает, что покрытие образца без термообработки начинает растворяться немного позже, чем покрытие одного из образцов с термообработкой (самый "жесткий" режим). Таким образом, на данных образцах начинает проявляться значительное улучшение характеристики образца с термообработкой. Пассивация образца с покрытием без термообработки наступает при более отрицательном потенциале, что также свидетельствует о большей степени защиты.

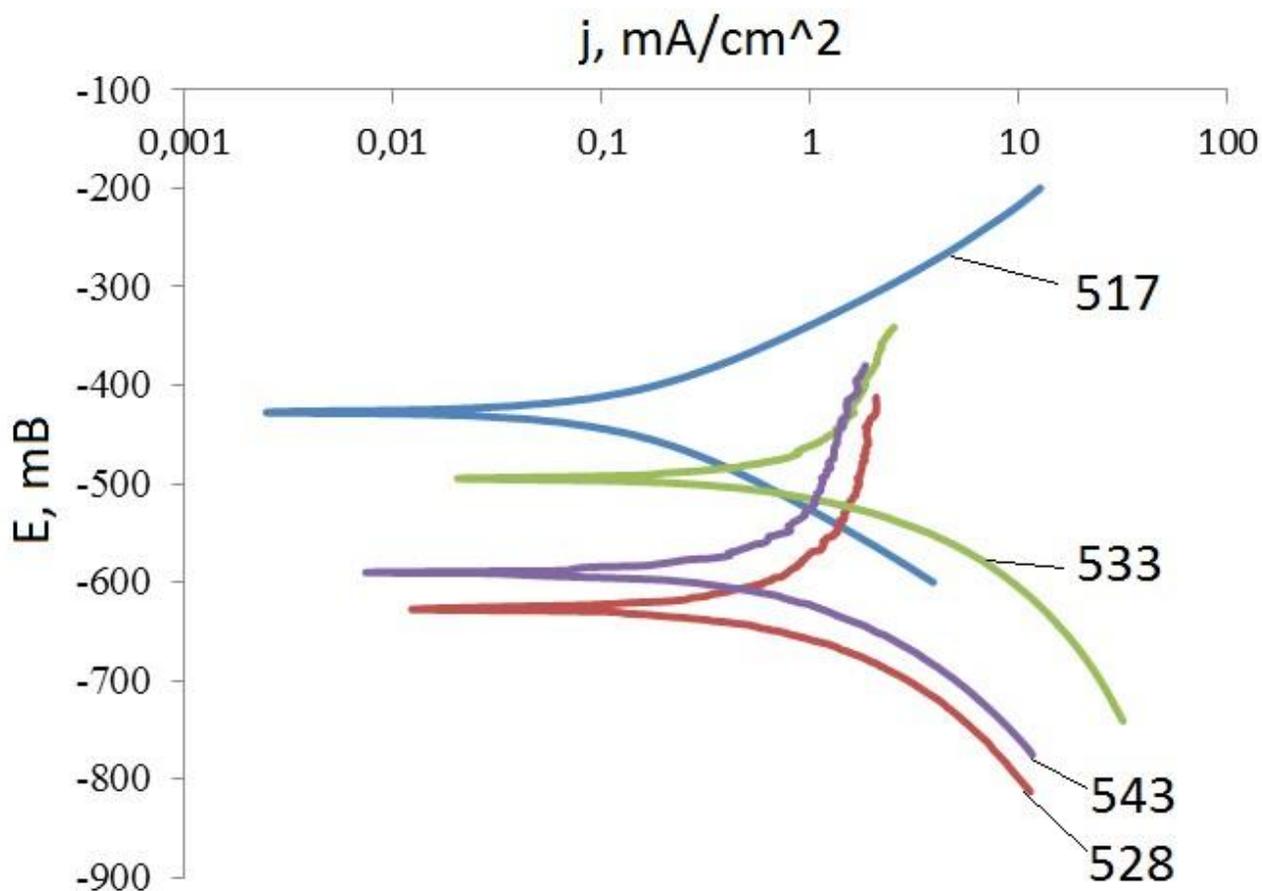


Рисунок 27 — Потенциодинамические поляризационные кривые при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии, для образцов толщиной 2,5 мм

Результаты потенциодинамических поляризационных исследований при потенциалах ± 200 мВ относительно стационарного потенциала коррозии $E_{\text{сог}}$ свидетельствуют о том, что образец с покрытием без термообработки имеет аналогичный вид кривых как для покрытия с наиболее "жестким" (образец 4-го состояния) режимом термообработки, однако сдвиг потенциала в отрицательную сторону выражен интенсивнее. В данном случае оба образца, без термообработки и с наиболее "жестким" режимом термообработки, проявляют высокую степень защиты.

По результатам анализа полученных графиков зависимостей изменения электродного потенциала покрытий образцов следует отметить, что с увеличением толщины образцов прослеживается тенденция к уменьшению времени самого процесса растворения, что способствует повышению степени защиты и может обуславливаться влиянием остаточной концентрации водорода в покрытии. Также по полученным зависимостям заметно, что по сравнению с образцами толщиной от 0,5 мм до 2,0 мм, у которых полученные данные свидетельствуют о лучшей степени защиты покрытия без термообработки в связи с наличием более отрицательного потенциала пассивации, значение потенциалов пассивации термообработанных образцов с покрытием не имеют большого отличия друг от друга. Однако время, затрачиваемое на растворение покрытия у термообработанных образцов, как правило, больше. Из общей зависимости несколько выделяются результаты испытаний образца толщиной 2,5 мм, термообработанного по наиболее "жесткому" режиму (образец 4-го состояния), время на пассивацию которого было затрачено меньше, чем у остальных образцов, но при этом, значение потенциала пассивации у образца той же толщины без термообработки также более отрицательно, что свидетельствует о большей степени защиты покрытия.

Известно, что в процессе электролитического цинкования происходит поглощение водорода как металлом, так и покрытием, что становится причиной водородной пористости металла и покрытия [2]. До термической обработки водородосодержащие поры находятся в атомарном состоянии и находятся преимущественно в слое, прилегающем к стали (рисунок 26а), однако, после термообработки водород в молекулярном состоянии вытесняется и рассредоточивается ближе к поверхности покрытия (рисунок 26 б).

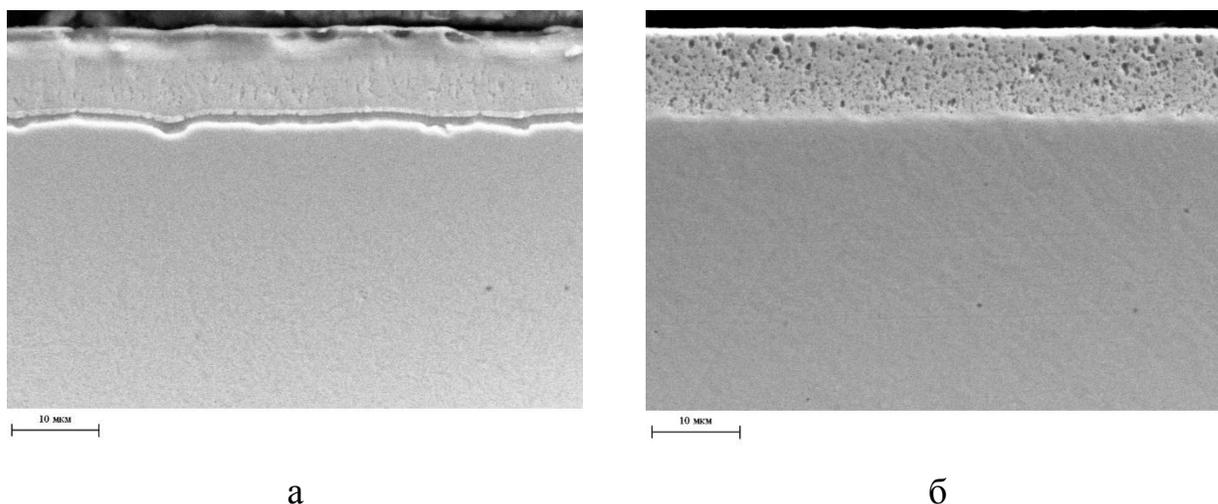


Рисунок 28 — Структура цинкового покрытия на стали 70 до (а) и после (б) обезводороживания

В процессе термического обезводороживания часто наблюдается повышение шероховатости поверхности, связанное с выделением водорода. Хотя раскрывшиеся пустоты не являются сквозными, их образование нарушает сплошность пассивирующего слоя покрытия, существенно снижая его защитные свойства [7]. При этом молекулярный водород, запертый в подповерхностном слое покрытия, находится недалеко от внешней границы раздела двух сред [8], поэтому покрытие исследованных образцов без термообработки растворялось в одномолярном растворе соляной кислоты в целом быстрее, чем покрытие образцов с термообработкой.

Выводы

Установлено, что гальваноцинковое покрытие образцов из стали 70 без обезводороживающей термообработки растворяется в одномолярном растворе соляной кислоты в целом быстрее, чем покрытие образцов с термообработкой, что свидетельствует о его относительно высоких защитных свойствах. Это можно объяснить тем, что молекулярный водород, запертый в подповерхностном слое покрытия, находится недалеко от внешней границы раздела двух сред и выходя из покрытия затормаживает процесс его растворения.

Установлено, что стационарный потенциал в процессе растворения и наступления пассивации гальваноцинкового покрытия образцов без термообработки, останавливается в более отрицательной области, чем потенциал покрытий термообработанных образцов, что свидетельствует о лучшей его пассивации. Это можно объяснить тем, что покрытие без термообработки более "плотное", непористое и образующийся слой пассивации плотнее, чем у покрытий термообработанных образцов.

По полученным выше результатам отмечено, что стойкость гальваноцинковых покрытий стальных образцов перед агрессивной средой повышается, с увеличением толщины стальной подложки с гальваноцинковым покрытием, это может быть обусловлено влиянием остаточной концентрации водорода в покрытии.

Заключение

Проведение данных исследований и результаты работы были опубликованы в сборнике статей Международной научно-практической конференции "Теория и практика высоких технологий в промышленности", под темой статьи: «Коррозионное поведение высокоуглеродистой стали с гальваноцинковым покрытием до и после термического обезводороживания» [25].

В дальнейшем планируется написание статьи для публикации в одном из российских журналов.

В заключении, по полученным результатам и поставленным выводам можно отметить, что проделанная выпускная квалификационная работа, по представленным выше исследованиям позволяет в дальнейшем, по полученным результатам анализировать поведение стойкости цинкового покрытия на стали 70 в зависимости от толщины стального изделия и его термической обработки после гальванического нанесения цинкового покрытия.

Разработанная выше методика позволяет на основе полученных результатов изучать закономерности процесса изменения коррозионной стойкости высокоуглеродистой стали с гальваноцинковым покрытием в различных состояниях, и осуществлять прогноз ее долговечности.

На основе данных исследований отмечено, что, опираясь на полученные результаты можно повысить коррозионную стойкость высокоуглеродистой стали с гальваноцинковым покрытием при проектировании, производстве и эксплуатации.

Поскольку, при проведении данных исследований были получены положительные результаты, возможно проведение подобных работ для развития данного направления исследований с различными типами сталей, что позволит

наглядно продемонстрировать поведение коррозионной стойкости цинковых покрытий в зависимости от содержания углерода и примесей в стали.

Список используемой литературы

1. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология [Текст]/ В.В. Окулов, под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. — М.: Глобус, 2008. — 252 с.
2. Кудрявцев В.Н. Механизмы наводороживания стали при электроосаждении кадмиевых и цинковых покрытий [Текст]/ Журнал «ВХО». — 1988. — № 3. — С. 289–296.
3. ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий [Текст]. — Взамен ГОСТ 9.047-75; введ. 1986-01-01. Москва: Изд-во стандартов, 2003. — 93 с.
4. ГК Новые технологии [Электронный ресурс]: [официальный сайт <http://volta.nt-rt.ru/>] – URL: <http://volta.nt-rt.ru/images/manuals/ipc.pdf>.
5. Г.А. Бигус, Ю.С. Попков, Определение глубины язвенной (питтинговой) коррозии и слежение за ее развитием методом акустической эмиссии [Текст]/ «Сварка и диагностика». 2011 №3 - С. 57-60.
6. Тур А. В., Яновский В. В. Плотность электрического тока // Физическая энциклопедия [Текст]/ Гл. ред. А. М. Прохоров. — М.: Большая Российская энциклопедия, 1992. — Т. 3. — С. 639. — 672 с.
7. Криштал М.М., Ясников И.С., Еремичев А.А., Караванова А.А. Влияние водорода на структуру и свойства гальваноцинкового покрытия [Текст]/ Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. № 4. — С. 30-35.
8. Криштал М.М., Еремичев А.А., Караванова А.А., Ибатуллин И.Д. Влияние наводороживания на пластичность поверхностного слоя гальванического цинкового покрытия на стали 70 [Текст]/ Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. № 2. — С. 37-42.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. [Текст] М.: Химия, КолосС, 2006, С. 223-248, 471-490, 603-612.

10. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы [Текст]. М.: Металлургия, 1984, 400 с.
11. Андрианова Л.И., Пнева А.П., Рогалева Е.В. Общая химия: Учебное пособие [Текст]. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2008. - 110с.
12. Практикум по прикладной электрохимии [Текст]/ Калинингр. ун-т; Авт.сост. В.П. Полюдова. – Калининград, 2000. – 45 с.
13. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии [Текст]/ Под ред. И.В. Семеновой — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. - 336 с. - ISBN 5-9221-0246-X.
14. Анализ цветных металлов и сплавов [Текст]: науч. изд./ Степин В.В., Силаева Е.В., Курбатова В.И., Ханова Т.Ф., Барбаш Т.Л., Поносов В.И. – М.: Металлургия, 1965 — с.188.
15. В.Д. Пономарев / Учебник для фармац. и фак. мед. ин-тов [Текст].—М.: Высш. школа/ 1982 – с. 288 с.
16. Глухов П.А. Электрохимические аспекты адсорбции дианона и его производных на стальном электроде [Текст]: диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.05: П.А. Глухов. - Саратов, 2012. -113 с.
17. Нечипоренко А.П. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Электрохимические методы. Потенциометрия и кондуктометрия [Текст]: Учеб.-метод. пособие / Под ред. В.В. Кириллова. – СПб.: НИУ ИТМО; ИХиБТ, 2013. – 34 с.
18. А.Г. Матвиенко, О.М. Глушкова, О.В. Новобранова, Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа [Текст]: Учеб. -метод. пособие ДНМУ им. М.Горького/ Донецк, 2010. - 327 с.
19. Рогожин В.В., Братцев В.А., Исаев В.В., Наумов В.И., Электроосаждение покрытий никель-бор из электролитов никелирования с добавкой додека-клозо-додекабората калия (K₂B₁₂H₁₂) [Текст]/ «Гальванотехника и обработка поверхности». 2010. №2 — С.19-26.

20. A.P.I. Popoola, V.S. Aigbodion, O.S.I. Fayomi, Anti-corrosion coating of mild steel using ternary Zn-ZnO-Y₂O₃ electro-depositon, Surface & Coatings Technology (2016) [Текст], doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.05.018.
21. Смирнов И.В., Сварка специальных сталей и сплавов [Текст]: учеб. пособие/ И.В. Смирнов. - Тольятти: ТГУ, 2008. - 245 с.
22. Все о коррозии [Электронный ресурс]: [официальный сайт <http://www.okorrozii.com/>]. -URL: // <http://www.okorrozii.com/galvanicheskoe-pokritie.html>
23. Марочник стали и сплавов [Электронный ресурс]: [официальный сайт <http://www.splav-kharkov.com/main.php>]. -URL: // http://splav-kharkov.com/mat_start.php?name_id=211
24. Чертов В.М. Цинкование — одна из причин водородной хрупкости высокопрочных сталей [Текст]/ Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» / Научно-технический центр «ТАТА». г. Саров, 2005. - С 28-31.
25. Еремичев А.А., Глухов П.А., Арсланова Ж.Р. Коррозионное поведение высокоуглеродистой стали с гальваноцинковым покрытием до и после термического обезводородживания [Текст]/ Сборник статей Международной научно-практической конференции "Теория и практика высоких технологий в промышленности"/ НИЦ АЭТЕРНА. Уфа, 2017. – С 32-42.
26. Максимчук В. П., Половников С. П. Водородное растрескивание высокопрочных сталей после нанесения гальванохимических покрытий [Текст]. – М.: Энергоатомиздат, 2002. – 320 с.
27. Baza-referat.ru [Электронный ресурс]: [официальный сайт <http://baza-referat.ru>]. -URL: // <http://baza-referat.ru>
28. Enviropark [Электронный ресурс]: [официальный сайт <http://enviropark.ru/>]. - URL: // <http://enviropark.ru/course/info.php?id=69>

29. Гаврилова Н.В., Шалимов Ю.Н., Харченко Е.Л. Перспективы использования водорода в энергетике [Текст]/Электротехнические комплексы и системы управления, 2008. № 1. С. 60-65.
30. К.Феттер Электрохимическая кинетика [Текст]/ К.Феттер, под ред. чл.-корр. проф. Я.М.Колотыркина. — М.: «Химия», 1967. — 857 с.
31. S.C. Chunga, J.R. Chengb, S.D. Chioub, H.C. Shiha EIS behavior of anodized zinc in chloride environments [Текст]/ Corrosion Science, 2000. - С 1249-1268.
32. M. Gavrilaa, J.P. Milleta, H. Mazille, D. Marchandiseb, J.M. Cuntz Corrosion behaviour of zinc–nickel coatings, electrodeposited on steel [Текст]/ Surface and Coatings Technology 123, 2000. - С 164–172.
33. A.R. Marder, The metallurgy of zinc-coated steel [Текст]/ Progress in Materials Science 45, 2000. - С 191-271.
34. А. Б. Вайнман, О.В. Филимонов, Водородное охрупчивание парогенерирующих труб котлов [Текст]. - М.: Энергия, 1980. - 144 с.