

Н.Е. Акулич, асп.; О.Н. Наркевич;
И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук;
Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПАССИВНЫХ ПЛЕНОК НА ЦИНКЕ

Защита изделий от коррозии с помощью металлических покрытий широко применяется в машиностроении и других отраслях промышленности.

Цинковые покрытия являются наиболее распространенными видами покрытий, так как они обеспечивают анодную защиту стали в условиях атмосферной коррозии. Однако во влажной промышленной атмосфере цинк подвергается интенсивному разрушению, покрываясь продуктами коррозии белого цвета, состоящими в основном из гидрокарбонатов цинка [1]. С целью увеличения срока службы и коррозионной стойкости, улучшения и сохранения внешнего вида оцинкованных изделий цинковые покрытия сразу после нанесения подвергают пассивированию, в результате которого на его поверхности образуются конверсионные пленки оксидно-солевой природы.

Главной проблемой традиционно используемых пассивационных растворов является наличие солей хрома (VI), которые являются канцерогенными веществами, запрещенными к использованию странами ЕС [2]. В связи с все более строгими экологическими требованиями, предъявляемыми к используемым материалам и химическим технологиям, во всем мире ведется разработка новых видов и составов пассивационных растворов.

Альтернативным вариантом был переход от Cr (VI) к Cr³⁺, который известен еще с 1970-х годов [3], однако хромитные пленки значительно уступают хроматным по своей защитной способности. Использование соединений на основе перманганатов, молибдатов и фосфатов были первыми попытками замены хромовых соединений. Недавно были разработаны многие альтернативные покрытия на основе солей циркония и титана, кобальта, органических полимеров и редкоземельных металлов [4]. Однако до сих пор остается актуальной разработка и исследование новых экологически безопасных составов для пассивации цинковых покрытий.

Целью работы является разработка растворов пассивации на основе молибдатов натрия и исследование защитной способности и коррозионной стойкости полученных конверсионных покрытий.

Методика эксперимента

Электросаждение цинка проводили при плотности тока 2 А/дм^2 при комнатной температуре с использованием амиакатно-хлоридного электролита состава $80 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnCl}_2$, $205 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$, добавок ЛГ-50А и ЛГ-50Б в количествах 40 и $0,85 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ соответственно. Образцы углеродистой стали 08кп размером $2 \times 2 \text{ см}$ предварительно обезжиривали в щелочном растворе состава $10 \text{ г/дм}^3 \text{ NaOH}$, $20 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $20 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$; затем активировали в растворе H_2SO_4 50 г/дм^3 .

Для создания пассивной пленки на поверхности свежесажженного цинка образцы погружали в раствор с концентрацией Na_2MoO_4 0,25 или 0,5 моль/ дм^3 , pH раствора доводили до значения 3 путем добавления концентрированной ортофосфорной кислоты. Время химической пассивации составляло 1, 2, 3, 4, 5, 7 и 10 мин, температура растворов 20 и 40 °С.

Защитные свойства пассивных пленок на цинковом покрытии оценивали методом капли с использованием раствора уксуснокислого свинца 50 г/дм^3 (ГОСТ 9.302–88) и определением времени до появления в основании капли черного пятна контактно выделившегося свинца.

Коррозионную стойкость пассивных пленок оценивали электрохимическим способом путем снятия поляризационных кривых. После погружения образца в 3% раствор NaCl определяли величину равновесного потенциала в течение 5–10 мин. Снятие катодных и анодных поляризационных кривых, отражающих поведение рабочих электродов из углеродистой стали 08кп с нанесенными цинковыми покрытиями и пассивными пленками, проводили на потенциостате ISP-PRO в комплекте с компьютером в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Ток коррозии комбинированного покрытия цинк – пассивная пленка в 3% растворе NaCl определяли путем пересечения тафельских участков катодных и анодных поляризационных кривых, которые при необходимости экстраполировали [5].

Результаты исследований

После выдержки образцов в растворе молибдата натрия на цинковых покрытиях образуется желто-коричневая пленка. Защитные свойства пассивной пленки на цинковых покрытиях считаются удовлетворительными, если появление сплошного темного пятна восстановленного свинца происходит через 60 сек. Из экспериментальных данных видно (рис. 1), что защитные свойства пассивной пленки удовлетворительны для молибденовой пассивации из 0,25 М раствора при времени пассивации более 3 мин (кривые 1 и 2). Пассивация цинковых по-

крытий в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 при температуре 20 °С повышает защитные свойства пленки (кривая 3) по сравнению с пассивацией в 0,25 М растворе (кривая 2), а увеличение температуры до 40 °С (кривая 4) позволяет достичь времени выдержки капли до 110 сек при времени пассивации в течение 1 мин.

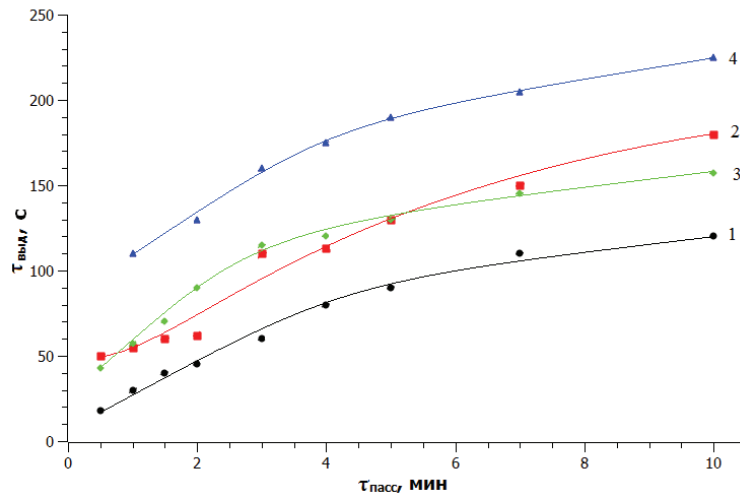


Рисунок 1 – Защитные свойства пассивных пленок на цинковом покрытии, полученных в растворе Na_2MoO_4 при концентрации: 1 – 0,25 моль/дм³, T = 20 °С; 2 – 0,25 моль/дм³, T = 40 °С; 3 – 0,5 моль/дм³, T = 20 °С; 4 – 0,5 моль/дм³, T = 40 °С.

Ток коррозии цинкового покрытия без пассивации в 3% растворе NaCl составляет 25,70 мА/см²; с пассивацией при температуре 20 °С в течение 2 мин в 0,25 М растворе Na_2MoO_4 – 13,18 мА/см² (рис. 2).

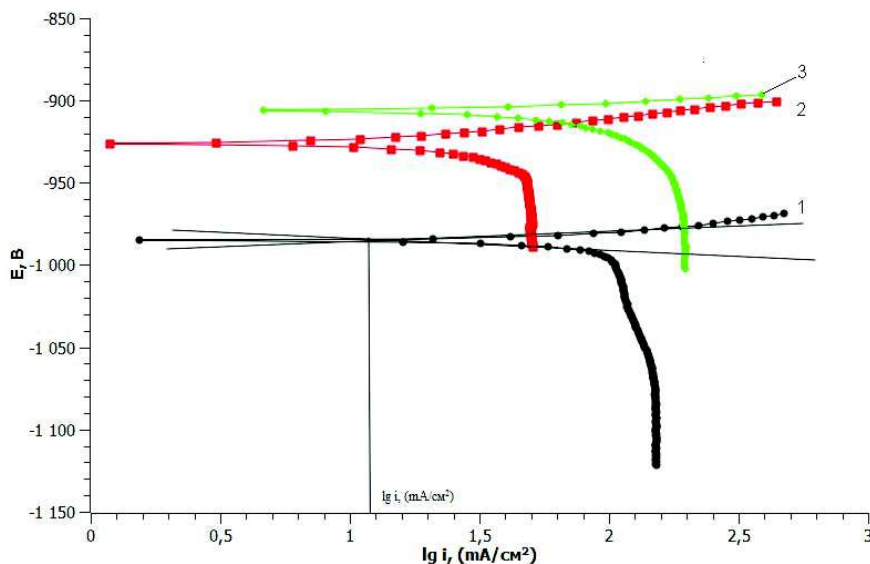


Рисунок 2 – Поляризационные кривые в 3% растворе NaCl электродов из углеродистой стали 08кп с нанесенными цинковым покрытием (1) и с пассивными цинковыми покрытиями, полученными в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 (2) и в 0,25 М растворе Na_2MoO_4 (3) при температуре 20 °С. Время пассивации 2 мин.

Пассивация цинка в 0,5 М растворе при температуре 20 °С в течение 2 мин уменьшает ток коррозии до значения 0,98 мА/см².

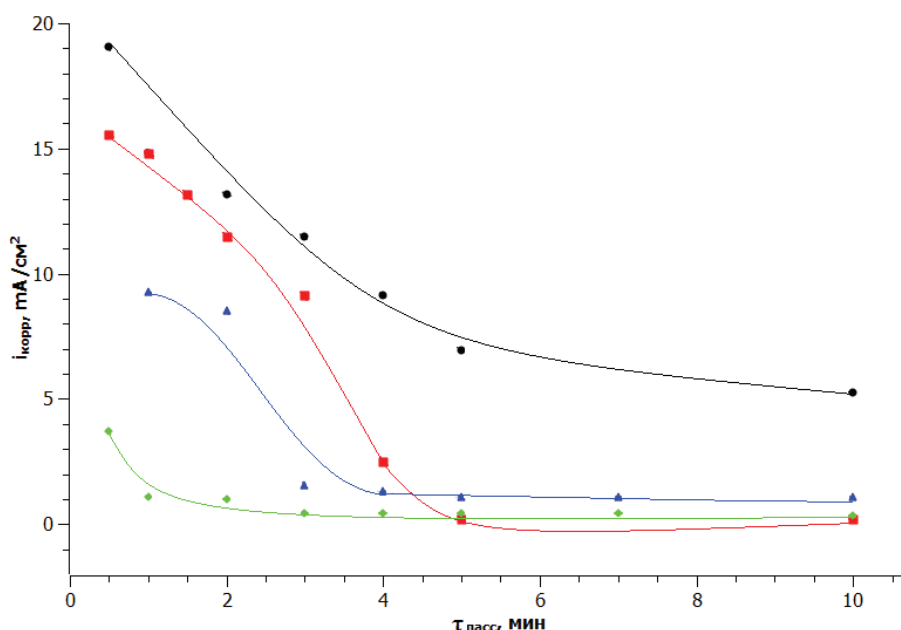


Рисунок 3 – Зависимость коррозионной стойкости комбинированных покрытий в 3% растворе NaCl от времени пассивации цинка в растворе Na₂MoO₄ при концентрации соли: 1 – 0,25 моль/дм³, T = 20 °С; 2 – 0,25 моль/дм³, T = 40 °С; 3 – 0,5 моль/дм³, T = 20 °С; 4 – 0,5 моль/дм³, T = 40 °С.

Таким образом (рис. 1, 3), молибденовая пассивация в течение 2-4 мин при 20 °С и концентрации 0,5 моль/дм³ Na₂MoO₄ обеспечивает высокие защитные и коррозионные свойства конверсионных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ильин, В.А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание / В.А.Ильин. СПб.: «Машиностроение», 2005.
- 2 P. L. Hagans and C. M. Haas, “ASM Handbook,” Surface Engineering, ASM International, Vol. 5, 1994.
- 3 R. Berger, U. Bexell, T.M. Grehk and S.E. Hörnström, “A Comparative Study of the Corrosion Protective Properties of Chromium and Chromium Free Passivation Methods,” Surface and Coatings Technology, Vol. 202, No. 2, 2007, pp. 391-397.
- 4 M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira and C.B. Breslin, “Composition and Corrosion Behavior of Galvanized Steel Treated with Rare-Earth Salts: The Effect of the Cation,” Progress in Organic Coatings, Vol. 44, No. 2, 2002, pp. 111-120.
- 5 Жарский, И.М. Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум / И.М. Жарский, Н.Л. Смоляг, А.А. Черник. – Минск: БГТУ, 2011. – с. 101–104.