

УДК 620.197.3

А. А. Абрашов, доц., канд. техн. наук aabrashov@muctr.ru,
Н. С. Григорян, доц., канд. хим. наук ngrig108@mail.ru,
Т. А. Ваграмян, проф., д-р техн. наук vagramyan@muctr.ru
С. В. Тихомирова (РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

ХИМИЧЕСКАЯ ПАССИВАЦИЯ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Процессы пассивации широко используются для повышения коррозионной стойкости стали, цинка, кадмия, алюминия, серебра, никеля, меди и др. Так, например, для повышения защитной способности фосфатных покрытий на стали, как адгезионных под ЛКП, так и самостоятельных противокоррозионных покрытий, производят их последующую обработку в разбавленных растворах хромового ангидрида. В процессе такой пассивирующей обработки в основании сквозных пор на поверхности стали образуется т. н. железохромовая шпатель $\text{Fe}[(\text{FeCr})_2\text{O}_4]$, обладающая высокой химической стабильностью, благодаря чему защитные свойства фосфатного слоя резко возрастают в 3-5 раз.

Известным недостатком хроматных растворов является высокая токсичность, обусловленная присутствием в их составе ионов шестивалентного хрома. В связи с этим в последние годы все большее применение находят способы бесхроматной пассивации поверхности металлов в композициях, содержащих наряду с неорганическими компонентами органические полимерные соединения.

Настоящее исследование посвящено разработке технологии бесхроматной пассивации фосфатированных стальных поверхностей а также меди и никеля.

В качестве образцов для пассивации использовались пластины из стали марки 08пс с фосфатными покрытиями, сформированные в растворах адгезионного (КФ-3) и противокоррозионного (КФ-7) фосфатирования, стальные пластины с никелевым или медным гальваническими покрытием, нанесенным из стандартных растворов с добавками ЦКН, а также медные пластины из меди МЗ. В качестве альтернативы растворам хроматирования была разработана композиция TS-1, представляющая собой водный раствор смеси органических кислот.

Установлено, что пропитка в течение 5 минут адгезионных фосфатных слоев раствором, содержащим 6 г/л TS-1, приводит к девятикратному увеличению защитной способности фосфатных покрытий: защитная способность по Акимову (ЗСА) возрастает с 20 до 180 с. Выявлено, что дальнейшее увеличение концентрации TS-1 и продол-

жительности процесса пропитки нежелательно, поскольку приводит к снижению защитной способности.

Проведены коррозионные испытания (в соответствии с ASTM B117) окрашенных стальных образцов с адгезионным фосфатным покрытием. Испытания показали, что фосфатные покрытия с последующим пропитыванием в растворе TS-1 по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным покрытиям под ЛКП, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этом случае не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний. Выявлено, что адгезионные фосфатные покрытия, пропитанные TS-1, по защитной способности и адгезии превосходят слои, пассивированные в хроматном растворе. С помощью тестера адгезии установлено методом поперечных насечек, что покрытия обладают очень хорошей адгезией – класс 0 по стандарту ASTM D3359, которая не ухудшилась и после коррозионных испытаний.

Исследована зависимость защитной способности по Акимову (ЗСА) самостоятельных противокоррозионных покрытий от продолжительности пропитывания в растворе композиции TS1. Выявлено, что оптимальной является концентрация TS1 4 г/л, продолжительность процесса пропитки 5 мин. Пассивация покрытий в таких условиях приводит к возрастанию ЗСА с 40 до 140 с.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) стальных образцов с противокоррозионными фосфатными покрытиями, пассивированными в растворе TS1, в сравнении с аналогичными образцами, пропитанных маслом и такими известными пассивирующими составами, как ИФХАН-39У, ЦКН-26 и CrO_3 . Установлено, что по защитной способности пропитанных покрытий покрытия композиции TS-1 превосходит масло, И-20А, ИФХАН-39У, ЦКН-26. Первые очаги красной коррозии появляются на поверхности фосфатированных пропитанных TS-1 стальных поверхностях через 7 часов, что сопоставимо с хроматной пассивацией и существенно превышает допустимое по международному стандарту ИСО 9227 время до появления красной коррозии для конверсионных покрытий.

Известно, что никелевые покрытия с целью запечатывания пор и улучшения защитных характеристик пассивируются в растворе, содержащем ионы шестивалентного хрома. Исследована возможность замены токсичного раствора хроматирования на разработанную для процесса фосфатирования пропитку TS-1 и сравнение ее с пассивирующими композициями немецкого производства (Betatec) и полимерной пассивирующей композицией на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ).

Изучено влияние продолжительности пропитывания в композициях TS-1, Betatec и ПЭГ на пористость никелевых покрытий на стальной основе. Установлено, что минимальной пористостью обладают никелевые покрытия, пропитанные в композиции TS-1 (2 шт/см² при толщине никелевого покрытия 12 мкм и 6 шт/см² при толщине 6 мкм).

С помощью блескомера Elcometer 480 измерен блеск никелевых покрытий до и после пассивации в таких композициях, как TS-1, ПЭГ и Betatec. Выявлено, что блеск пассивированных в TS-1 и Betatec никелевых покрытий практически не снижается. Покрытия теряют блеск после пассивации в растворе на основе полиэтиленгликоля: блеск снижается с 88,6 до 11,6 GU (угол падения светового луча 20°); с 175 до 16,9 GU (60°) и с 72,8 до 21,5 GU (85°).

Проведены коррозионные испытания (AASS-test) стальных образцов с никелевым покрытием, пассивированным в исследуемых композициях. Испытания показали, что наилучшими защитными характеристиками обладают никелевые покрытия, пассивированные в композициях TS-1 и Betatec. Первые очаги коррозии никеля появляются через 288 и 280 часов соответственно.

Для оценки пассивирующего действия композиции TS-1 на медные поверхности двумя способами (гравиметрически и электрохимически) была определена скорость коррозии хромированных и обработанных в растворе TS-1 медных образцов. Установлено, что массовый показатель коррозии меди при хромированной пассивации существенно выше, чем в случае пропитки в растворе, содержащем 4-6 г/л TS-1: 0,15 г/м²·час и 0,03 г/м²·час соответственно.

Из литературы известно о благоприятном влиянии на КС медных покрытий фитиновой кислоты. Нами разработана пассивирующая композиция ФS-1 на основе фитиновой кислоты. Были получены коррозионные диаграммы медных пластин в растворе 5% NaCl. Сопоставление найденных из диаграмм коррозии значений скорости коррозии показывает, что коррозионная стойкость меди, пассивированной в TS-1, несколько выше, чем меди, пассивированной в ФS-1, и существенно выше, чем у хромированной и непассивированной меди. Токи коррозии равны соответственно: $1,6 \cdot 10^{-6}$; $5,4 \cdot 10^{-6}$ А/см²; $1,7 \cdot 10^{-5}$ А/см² и $3,8 \cdot 10^{-5}$ А/см² соответственно.

Таким образом, была разработана нетоксичная универсальная композиция TS-1, пригодная для пассивирования фосфатированной стали, меди и никеля, являющаяся альтернативой растворам хромирования.