

ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСХРОМОВОЙ ПАССИВАЦИИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

В течение многих лет хромирование использовалось для пассивации металлических поверхностей с целью повышения их коррозионной стойкости. Свойства пассивных пленок и механизмы хромирования оцинкованной стали были тщательно изучены разными авторами. Но, из-за токсичности соединений Cr (VI) Европейский союз в 2000 году запретил их использование для обработки деталей, используемых в автомобильной промышленности. Поэтому, для защиты цинка, кадмия и сплавов на их основе были разработаны конверсионные покрытия на основе соединений Cr (III). Однако в большинстве случаев хромитные пленки не обладают требуемой защитной способностью и дополнительно обрабатываются в растворах уплотнения. В связи с этим большинство проводимых исследований по разработке защитных конверсионных покрытий направлено на получение альтернативных покрытий, полностью свободных от хрома.

Целью работы является получение на цинке конверсионных покрытий на основе соединений молибдена и ванадия и исследование их защитной способности и коррозионной стойкости в 3 % растворе NaCl.

Электроосаждение цинка проводили при плотности тока 2 А/дм^2 при комнатной температуре с использованием цинкатного электролита состава (г/дм^3): NaOH – 100; ZnO – 10; Цинкамин 02 – 10; Очиститель (ДС-ЦО) – 5, pH 12 и аммонийно-хлоридного электролита состава (г/дм^3): ZnCl_2 – 80, NH_4Cl – 205 и добавок ЛГ-50А и ЛГ-50Б в количествах 40 и $0,85 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ соответственно, pH 5,5. Толщина цинкового покрытия составляла 9 мкм.

Для создания конверсионного покрытия на поверхности свежееосажденного цинка образцы погружали в раствор, содержащий Na_2MoO_4 в количестве 0,25 или 0,5 моль/ дм^3 и раствор, содержащий Na_3VO_4 в количестве 0,03 или 0,045 моль/ дм^3 , ускоритель $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2,6 г/ дм^3 и активатор поверхности NaF 0,56 г/ дм^3 . Кислотность растворов доводили до значения pH 3 добавлением ортофосфорной кислоты. Время пассивации составляло от 1 до 10 мин, температура раствора 20 или 40 °С.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлен состав конверсионных покрытий, полученных в растворе молибдата натрия при температуре 20–40 °С и pH 3. В состав покрытия входят

ZnO, ZnMoO₄ и Zn(H₂PO₄)₂. Конверсионные покрытия, образованные из раствора ванадата натрия, содержат ZnO, Zn₃(PO₄)₂, V₂O₅, V(HPO₄)₂, Zn(VO₃)₂.

Наилучшей защитной способностью, согласно результатам испытаний методом капли, обладают конверсионные покрытия на основе молибдена, полученные обработкой в 0,5 М растворе Na₂MoO₄ при 40°C в течение 180 с и осажденные на цинке из цинкатного электролита.

При создании конверсионных покрытий в растворе Na₃VO₄ на цинковом покрытии, осажденном из щелочного электролита, время до появления контактно выделившегося свинца составляет 130–280 с, при условии получения покрытия из 0,03 М при 20°C в течение 60–600 с.

Установлено, что пассивированное цинковое покрытие (пассивация в растворе 0,5 М Na₂MoO₄ при 40°C в течение 240 с) обладает высокой коррозионной стойкостью – ток коррозии уменьшается в 8,9 раз по сравнению с током коррозии цинкового покрытия в 3% растворе хлорида натрия.

Поляризационные кривые пассивированных в растворе ванадата натрия цинковых покрытий показали заметное подавление анодного процесса в 3 % растворе NaCl и уменьшение коррозионных токов в 4,5–8 раз по сравнению с цинком.

Определено время появления первых очагов белой коррозии цинка в камере солевого тумана (5 % раствор NaCl), составляющее 12 ч в случае получения конверсионных покрытий в течение 240 с в 0,25 М растворе Na₂MoO₄ при 20°C, а при пассивации в растворе 0,5 М Na₂MoO₄ при тех же условиях – 15 ч.

Исходя из зависимостей токов коррозии образцов с пассивированными цинковыми покрытиями от длительности процесса пассивации, коррозионная стойкость конверсионных покрытий значительно повышается с увеличением времени пассивации от 60 до 300 с, концентрации Na₃VO₄ в растворе и температуры обработки. После пассивации цинковых покрытий, полученных из щелочного электролита, в 0,045 М растворе Na₃VO₄ при температуре 40°C и продолжительности 60 с ток коррозии составляет 17,5 мкА/см², а при времени обработки 300 с – 5 мкА/см².

Таким образом, пассивация цинка как в растворе молибдата натрия, так и в растворе ванадата натрия повышает коррозионную стойкость цинкового покрытия.