

КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЦИНКЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ВАНАДАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРОВ

Для повышения защитных свойств гальванически оцинкованной стали ее подвергают химической обработке, в результате которой на поверхности цинка формируются конверсионные покрытия. Эти покрытия защищают поверхность как за счет ее блокирования нерастворимой оксидно-солевой пленкой, так и вследствие электрохимического адсорбционного механизма пассивации. Традиционно для пассивации используют растворы на основе хроматов, которые позволяют получать наиболее коррозионностойкие конверсионные покрытия придающие поверхности декоративный вид. Однако хроматы экологически чрезвычайно опасны, в связи с чем актуальными являются задачи поиска альтернативных соединений и разработки на их основе растворов пассивации цинковых покрытий. Одними из таких соединений являются молибдаты, в частности молибдат натрия. Но молибдатные конверсионные покрытия на цинке значительно уступают по защитной способности хроматным конверсионным покрытиям. Известно, что ванадаты являются эффективными ингибиторами коррозии сталей, кроме того ванадаты также использовались для пассивации гальванического цинка [1,2]. Растворы для получения ванадатных конверсионных покрытий содержат кроме ванадата, фторид-ионы, как активаторы поверхности, и гексацианоферрат (III) калия, ускоряющий формирование конверсионного покрытия.

В данной работе изучались защитные свойства конверсионных покрытий, полученных из ванадатных, молибдатных растворов и их смесей. Ванадатный раствор (ВР) пассивации имел состав $0,03 \text{ M NH}_4\text{VO}_3 + 13 \text{ mM NaF} + 8 \text{ mM K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Молибдатный раствор содержал только Na_2MoO_4 . Кислотность всех растворов пассивации доводилась до $\text{pH } 3$ с помощью концентрированного раствора H_3PO_4 . Защитные свойства покрытий исследовались методом капли, электрохимическим методом и весовым методом после испытаний в камере солевого тумана. Значения времени (τ) до появления сплошного черного пятна, характеризующие пористость покрытия, представлены на рис. 1 для разных растворов пассивации и времени пассивации 4 и

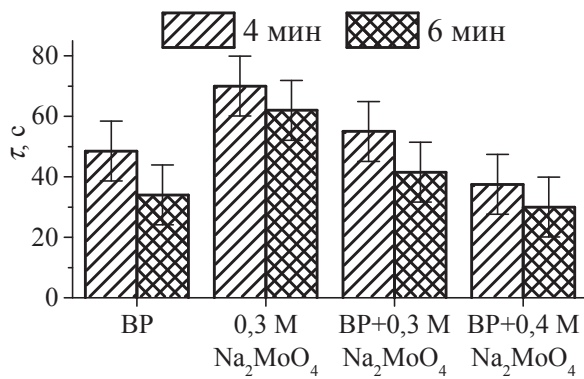


Рисунок 1 – Время до появления сплошного черного пятна для конверсионных покрытий, полученных в разных растворах.

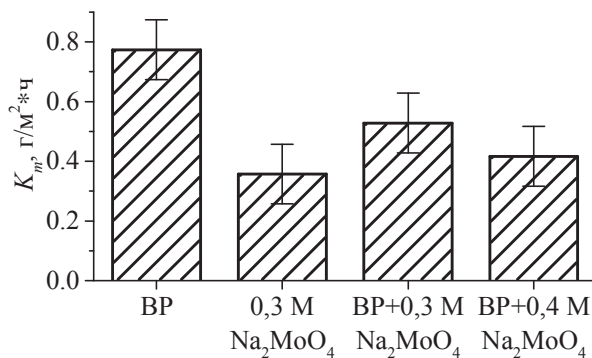


Рисунок 2 – Весовой показатель коррозии после испытаний в камере солевого тумана.

6 мин. В ванадатном растворе (BP) пассивации защитные свойства значительно ниже, чем в молибдатном (0,3 M Na₂MoO₄), а в смешанном растворе с 0,3 M Na₂MoO₄ имеют промежуточное значение.

Аналогичный характер изменения защитных свойств покрытия отмечался по татам определения скорости коррозии цинка весовым дом после испытаний в камере солевого тумана (рис. 2). Наибольшая скорость коррозии отмечалась для образцов с конверсионными покрытиями, полученными в ванадатном растворе, а наименьшая – с покрытиями в чистом ванадатном растворе. В случае конверсионных покрытий, полученных в смешанном растворе, скорость коррозии имела

промежуточное значение. Причем с увеличением содержания молибдата натрия в смешанном растворе скорость коррозии уменьшалась.

Поляризационные кривые исследованных электродов в 3% NaCl представлены на рис. 3. Можно отметить на анодных ветвях кривых нечетко выраженный максимум тока при потенциалах около $-1,25$ В (нхсэ), который можно приписать реакции образования оксида цинка на восстановленной поверхности цинка после катодной поляризации до $-1,3$ В [3].

Также на анодной ветви поляризационных кривых покрытий, полученных в BP, можно выделить достаточно четкие максимумы тока в области потенциалов от $-1,2$ до $-1,05$ В, которые можно связать с процессом окисления соединений ванадия, предварительно восстановленных при катодной поляризации. Согласно литературным данным при таких потенциалах возможны редокс-процессы с участием соединений V(II) и V(III) [4].

Таблица 1 – Стационарные потенциалы и потенциалы начала растворения цинка в 3% NaCl.

Раствор	$t_{\text{пас}}$, мин	$E_{\text{стац}}$, мВ	E_{Zn} , мВ
ВР	4	-975	–
	6	-962	-967
0,3 М Na ₂ MoO ₄	4	-974	-888
	6	-984	-902
ВР+0,3 М Na ₂ MoO ₄	4	-977	-921
	6	-964	-906
ВР+0,4 М Na ₂ MoO ₄	4	-1004	-948
	6	-988	-941

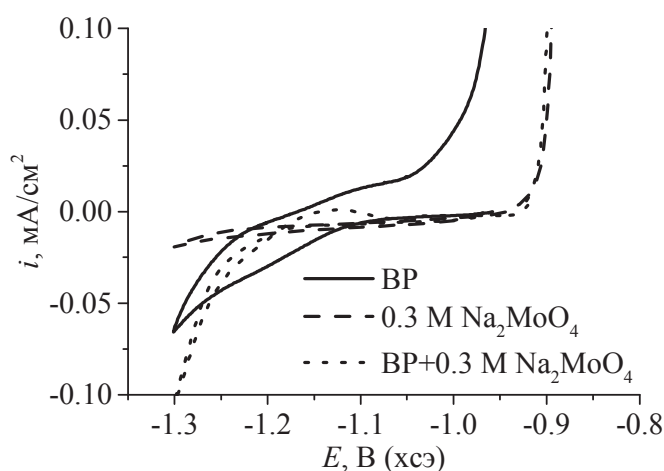


Рисунок 3 – Поляризационные кривые в 3% NaCl цинка пассивированного в разных растворах; время пассивации 6 мин; 1 мВ/с.

В чистом датном растворе такие максимумы тока отсутствуют. Начало растворения цинка для образцов пассивированных в чистом ВР отмечается при заметно более отрицательном потенциале, чем для образцов пассивированных в растворах с Na₂MoO₄ (рис. 3, табл. 1). Молибдат ингибирует анодную реакцию растворения цинка. Эти результаты коррелируют с результатами, полученными методом капли и весовым методом.

Таким образом, изучение защитных свойств конверсионных покрытий на цинке, полученных в ванадатных, молибдатных растворах пассивации и в смешанных растворах показало:

– защитные свойства конверсионных покрытий, полученных в ВР заметно ниже, чем покрытий, полученных в молибдатном растворе, а в смешанных растворах пассивации защитные свойства имеют промежуточное значение;

– эффект ванадата и молибдата на защитные свойства конверсионных покрытий в смешанном растворе носит аддитивный характер. Синергизм данной системы не проявляется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akulich N.E., Zharskii I.M., Ivanova N.P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. Т. 53, № 3. С. 503–510.
2. Zou Z. и др. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Т. 509, № 2. С. 503–507.

3. Flitt H.J., Schweinsberg D.P. Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // Corrosion Science. Elsevier Ltd, 2010. Т. 52, № 6. С. 1905–1914.

4. Liu B. и др. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method // Electrochimica Acta. Elsevier Ltd, 2012. Т. 76. С. 262–269.

УДК 621.793

А.М. Кузей, д-р техн. наук; В.А. Филимонов, канд. хим. наук;
ФТИ НАН Беларуси, г. Минск
С.В. Якубовская, канд. техн. наук
БНТУ, г. Минск

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-Co-W-C ИЗ НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-РАСПЛАВОВ

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП), представляющие собой матрицу металла или сплава (твердого раствора) металлов, в которой распределены дисперсные и/или ультрадисперсные частицы неметаллической фазы, традиционно получают из электролитов-суспензий, в которых металлические компоненты осаждаемого покрытия присутствуют в виде катионов, а неметаллические – в виде взвешенных микро- и субмикрочастиц [1]. Ранее показана возможность осаждения КЭП Ni-W-C из неводных (апротонных) электролитов-расплавов на основе карбамида, дисперсная фаза которых, состоящая из частиц углерода, не седиментирована в электролите, а образуется *insitu*. В настоящей работе исследован процесс осаждения КЭП на основе данной системы с варьированием состава матрицы электрохимического сплава.

Осаждение покрытий Ni-Co-W-C проводили из электролитов системы карбамид – NiCl₂ – CoCl₂ – Na₂WO₄ с концентрацией компонентов (мас. %): 10; 2,5; 5, соответственно. Температуру электролита варьировали в интервале 385–410 К; плотность тока (мА/см²) изменяли в интервале 5–25 (иногда до 35).

Увеличение плотности тока от 5 мА/см² до 25 мА/см² при осаждении композиционных электрохимических покрытий никель-кобальт-вольфрам приводит как к увеличению скорости осаждения, так и изменению морфологии поверхности КЭП (рис. 1).