

УДК 621.357

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
А. А. Назарова (РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

ЧЕРНЫЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

В настоящее время в России для пассивирования поверхности цветных металлов широко применяются растворы на основе соединений шестивалентного хрома. Конверсионные хроматные пленки обладают высокой способностью ингибировать коррозионные процессы на поверхности металлов и способностью к «самозалечиванию» при механических нарушениях пленки. Простота процесса, низкая стоимость и эффективная защита от коррозии обеспечили широчайшее применение хроматирования для пассивации цинковых покрытий. В частности, в машино- и автомобиле-строении востребованы в качестве защитно декоративных покрытий черные конверсионные хроматные пленки. Они используются также в гелиотехнике для повышения поглощения солнечной радиации поверхностью нагревательных элементов гелиоприемных устройств. Для получения черных хроматных покрытий на цинке на российском рынке предлагаются готовые композиции отечественного и импортного производства, в состав которых входят ионы серебра.

Разработка менее дорогостоящих композиций является актуальной технической задачей, решению которой посвящена настоящая работа.

Из литературы известно, что растворы черного хроматирования должны содержать ионы тяжелых металлов, которые, осаждаясь контактно, на поверхности цинковой основы инициируют осаждение черных конверсионных хроматных пленок. С учетом этого в качестве объекта исследования были составлен раствор, содержащий помимо оксида хрома VI (CrO_3), ионы меди, которые вводились в раствор в виде их серноокислых солей.

Проведенные эксперименты позволили определить, что покрытия хорошего качества начинают формироваться при содержании в растворе 20 - 40 г/л Cu^{2+} и 20-30 г/л CrO_3 . Следует отметить, что вне указанного диапазона концентрации ионов Cu^{2+} в растворе качество покрытий ухудшается. Цвет формирующихся покрытий в данной области соответствует баллу 6-8 по десятибалльной цветовой шкале.

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 2-3 единицы. В растворах с pH более 3 единиц покрытия не формируются.

Определен рабочий диапазон температур раствора: 22-40°C. Выявлено, что нагревание раствора до 40°C не приводит к существенным изменениям внешнего вида и качества покрытий, а повышение температуры раствора выше 50°C приводит к ухудшению качества получаемых слоев.

Была исследована возможность усиления черного цвета покрытий за счет введения в раствор сульфата и нитрата натрия. Установлено, что введение в раствор 18-25 г/л Na_2SO_4 позволяет улучшить однородность и цвет покрытий. Получаемые покрытия характеризуются по шкале цветности баллом 9. Введение в рабочий раствор нитрата натрия не приводит к улучшению качества покрытий, а в присутствии в растворе 8-15 г/л NaNO_3 формируются не черные, а радужные покрытия.

Максимально черного цвета удалось добиться за счет введения в рабочий раствор добавки ЦТ-1, в количестве 0,2-0,3 г/л. Формирующиеся покрытия имеют глубокий черный цвет и хорошее качество. Увеличение концентрации ЦТ-1 выше 0,3 г/л приводит к изменению цвета слоев, они начинают приобретать цвет побежалости.

Для дальнейших исследований был выбран раствор, содержащий добавку сульфата натрия в количестве 18,0-25,0 г/л и 0,2-0,3 г/л ЦТ-1.

С учетом актуальности замены растворов, содержащих ионы шестивалентного хрома, была исследована возможность разработки раствора позволяющего осаждать хромитные покрытия черного цвета на цинке.

Известно, что для получения черных хромитных пленок, растворы помимо ионов Cr^{3+} и Ni^{2+} , уксусной и азотной кислот могут содержать серу-содержащее неорганическое или органическое соединение. С учетом этого был разработан раствор, содержащий: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 90г/л; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 16 г/л; CH_3COOH 40 мл/л; HNO_3 20мл/л. В качестве серу-содержащего компонента были исследованы следующие соединения: роданид аммония, сульфид натрия, тиосульфат натрия, тиомочевина, гидроксилламин серноокислый. Оказалось, что черные покрытия хорошего качества начинают формироваться при содержании в рабочем растворе тиосульфата натрия в количестве 24,0-26,0 г/л. Положительных эффектов от введения других серу-содержащих веществ не наблюдалось.

Исследование показали, что оптимальными являются pH рас-

твора 3,0 -3,4единиц и продолжительность процесса 5 мин.

Однако, формирующиеся в этих условиях покрытия имели серый цвет - 5 баллов по цветовой шкале. Из литературы известно о благоприятном влиянии гидрокси-карбоновых кислот на внешний вид хромитных покрытий. Исследовано влияние действия этих кислот на однородность и цвет формирующихся покрытий. Были исследованы лимонная, яблочная, винная, молочная и щавелевая кислоты .

Выявлено, что введение в рабочий раствор лимонной или винной кислоты в количестве 5-10 г/л благоприятно сказывается на качестве получаемых покрытий, покрытия становятся более компактными и более однородными и темными по цвету- 9 баллов по шкале черного цвета.

Известно, что хромитные покрытия обладают низкой защитной способностью и коррозионной стойкостью, чем хроматные, поэтому необходимо применять их дополнительную защиту в виде органических или неорганических тонких плёнок («top-coat») или уплотняющих составов («sealer»), которые наносятся как финишное покрытие.

В настоящей работе в качестве финишных покрытий исследованы композиции TS-1, ЦКН-26, а также составы на основе полиэтиленгликоля 4000 и силиката натрия.

Установлено, что последующая обработка черных хромитных покрытий в растворе композиции на основе силиката натрия в течение 0,5-1 минуты приводит к упрочнению хромитных пленок и, как следствие, к увеличению их защитной способности и коррозионной стойкости. При более длительной пропитке происходит ухудшение качества покрытий, связанное, по-видимому, с подтравливанием хромитного слоя в щелочном растворе силиката натрия (рН=10-12). Выявлено, что другие пропитывающие составы ухудшают декоративные характеристики получаемых слоев.

УДК 544.65:544.4:661

А.С. Письменская, А.А. Черник, В.В. Жилинский
(БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛЕНОК

В настоящее время наблюдается чрезвычайно высокий интерес к прозрачным проводящим материалам. В промышленном производстве всех типов дисплейных устройств с ежегодным объемом выпуска в сотни миллионов штук (активно-матричные ЖК- и OLED-дисплеи для телевизионной и компьютерной техники, мобильные телефоны и др.) доминируют прозрачные проводящие материалы на основе легированных