

эпоксидных покрытий // Пластические массы. – 2011. – № 6. – С. 40-43.

3. Яковлев Н.А., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Гибридные наполнители – антипирены в эпоксидных композициях пониженной горючести // Дизайн. Материалы. Технология. 2013. № 5 (30). С. 153-156.

О.С. Блажевич, студ.
В.Г. Матыс, доц., к.х.н.
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИНКЕ ИЗ КИСЛЫХ МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРОВ С ДОБАВКАМИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Для предохранения от коррозии оцинкованные изделия подвергают химической обработке погружением в пассивирующий раствор, в результате чего на поверхности цинка формируется тонкое конверсионное покрытие оксидно-солевой природы, в состав которой входит как цинк, так и активные компоненты раствора. Такая обработка цинковых покрытий существенно повышает их стойкость в атмосфере высокой влажности и придает им необходимые декоративные свойства. Эта операция стала уже давно обязательной в технологии гальванического цинкования.

Основой большинства пассивирующих растворов долгое время являлись соединения шестивалентного хрома – хроматы. В технологии гальванического цинкования обработка такими растворами называлась хроматирование. Однако соединения шестивалентного хрома относятся к 3-ему классу опасности и с начала 2000-ых гг. в странах Европы, США и Японии введен запрет на использование таких соединений в покрытиях деталей в автомобилестроении, а затем и в электронике. Таким образом задачи разработки растворов пассивации цинковых покрытий на основе экологически безопасных соединений являются актуальными.

Данная работа направлена на поиск и разработку экологически безопасных составов растворов для пассивации гальванических цинковых покрытий. В качестве основы таких растворов использованы соединения Мо (IV) – молибдаты. Для повышения коррозионной стойкости получаемых покрытий в растворы пассивации вводят фосфаты [1,2]. Однако даже в молибдат-фосфатных растворах конверсионные покрытия получаются недостаточно стойкими особенно в отношении испытаний в камере солевого тумана [3]. Целью данной работы было повышение защитных свойств конверсионных покрытий, получаемых из молибдат-фосфатных растворов на гальваническом цинке. С этой целью в молибдат-фосфатные растворы вводились добавки ионов переходных металлов Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} и изучались защитные свойства получаемых конверсионных покрытий.

В качестве базового раствора для пассивации использовался молибдатно-фосфатный раствор, в котором соотношение Мо/Р варьировалось от 0,33 до 1.

Использовались растворы 0,05 (0,1; 0,15) М H_3PO_4 + 0,15 М H_3PO_4 . Добавки ионов переходных металлов вводились в виде сульфатов с концентрацией 1 или 10 мМ. Кислотность всех растворов доводилась до $\text{pH} \approx 2$ добавлением H_2SO_4 . Конверсионные покрытия наносились сразу же после гальванического осаждения цинка и промывки на образцы углеродистой стали марки 08кп погружением на 1 мин в раствор пассивации. Гальваническое осаждение цинка производилось из аммиакатно-хлоридного электролита цинкования с блескообразующими добавками Zylite 290 («Atotech», «Химметалтрейд», Беларусь). Толщина осаждаемого цинка составляла 9 мкм. Осаждение велось при комнатной температуре при плотности тока 2 А/дм².

Защитные свойства получаемых покрытий исследовались методами капли и поляризационных кривых. В методе капли параметром защитной способности выступало время потемнения капли раствора ацетата свинца (τ) на поверхности покрытия вследствие реакции контактного вытеснения свинца цинком. Защитная способность покрытия тем выше, чем больше время потемнения капли. Этот параметр характеризует в большей степени блокирующие свойства покрытия. В методе поляризационных кривых определялась плотность тока коррозии ($i_{\text{кор}}$) образцов в 3%-ном растворе NaCl, которая непосредственно характеризует скорость коррозии. Чем больше плотность тока коррозии, тем меньше защитная способность покрытия. Этот параметр характеризует и блокирующие и ингибирующие свойства покрытия.

Результаты определения параметров защитной способности покрытий представлены в таблице для разных концентраций Na_2MoO_4 и разных концентраций добавляемых ионов переходных металлов.

Добавление ионов Ni^{2+} увеличивает время τ по сравнению с базовым раствором, что говорит о увеличении блокирующих свойств пассивных пленок. При концентрациях Na_2MoO_4 больших 0,1 и 0,15 блокирующие свойства пленок возрастают более чем в 2 раза при добавлении 10 мМ ионов Ni^{2+} . Однако плотности тока коррозии при введении ионов Ni^{2+} в раствор увеличиваются, что указывает на снижение защитных свойств покрытий. Возможно это связано с образованием в покрытии металлического никеля, в контакте с которым скорость коррозии цинка будет повышаться.

Добавки ионов Co^{2+} приводят к повышению блокирующих свойств покрытий при 10 мМ примерно на 30 % и к снижению токов коррозии примерно на 20 %. В данном случае результаты, полученные обоими методами в целом совпадают.

Добавки ионов Mn^{2+} при низкой концентрации 1 мМ повышают блокирующие свойства покрытий примерно на 50%, а при высокой концентрации 10 мМ снижают – примерно на 50%. Изменение плотностей токов коррозии частично коррелирует с данными метода капли. При введении 1 мМ ионов Ni^{2+} в раствор пассивации плотность тока коррозии покрытий снижается примерно на 20%, а при введении 10 мМ – практически не меняется.

Таблица – Параметры защитной способности конверсионных покрытий, полученных в молибдат-фосфатных растворах с разной концентрацией Na_2MoO_4 и ионов переходных металлов

$\text{C}(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$, моль/л	$\text{C}(\text{Ni}^{2+})$, ммоль/л	$\text{C}(\text{Co}^{2+})$, ммоль/л	$\text{C}(\text{Mn}^{2+})$, ммоль/л	τ , с	$i_{\text{кор}}$, мкА/см ²
0,05	–	–	–	48,4	6
0,05	1	–	–	27,5	41
0,05	10	–	–	61,5	28
0,1	–	–	–	66,9	22
0,1	1	–	–	101,2	47
0,1	10	–	–	135,0	47
0,1	–	1	–	68,0	18
0,1	–	10	–	87,6	18
0,1	–	–	1	99,4	18
0,1	–	–	10	31,0	21
0,15	–	–	–	31,5	49
0,15	1	–	–	86,6	19
0,15	10	–	–	158,0	51

Таким образом, результаты исследования показывают, что введение ионов Ni^{2+} в молибдат-фосфатный раствор пассивации приводит к возрастанию блокирующих свойств получаемых покрытий, но при этом общая скорость коррозии возрастает. Введение ионов Co^{2+} приводит к возрастанию блокирующих свойств покрытий примерно на 30% и к снижению общей скорости коррозии на 20%. Положительное влияние добавок ионов Mn^{2+} на защитные свойства покрытий отмечалось только при низкой концентрации 1 мМ.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Song, Y.K. Development of a Molybdate – Phosphate – Silane – Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel // Corrosion Science. 2006. Vol. 48. P. 154–164.
- 2 Kurosawa, K. Effects of pH of an $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ type aqueous solution on the formation of chemical conversion coatings on steels // Corrosion Science. 1989. Vol. 29, № 9. P. 1103–1114.
- 3 Tang, P.T. Molybdate based passivation of zinc // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 1997. Vol. 75, № 4. P. 144–148.