

Е.Н. Силов, студ.  
В.Г. Матыс, доц., к.х.н.  
(БГТУ, г. Минск)

## ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЦИНКЕ ИЗ МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРОВ

Черные декоративные покрытия на гальванически оцинкованных деталях приобретают все большую популярность. Однако существующие на рынке композиции для черной пассивации достаточно дорогие, в связи с чем актуальными являются задачи разработки растворов получения черных покрытий.

Цель работы – разработка экологичных составов растворов и условий получения черных защитно-декоративных покрытий на гальваническом цинке. Для получения черных покрытий выбраны растворы соединений на основе молибдата натрия. Соединения молибдена являются одни из наименее экологически опасных соединений переходных металлов, используемых для получения различного рода конверсионных защитно-декоративных покрытий на цинке. Черная окраска покрытий, получаемых из молибдатных растворов, может быть обусловлена образованием оксидов  $\text{MoO}_2$  или  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  [1].

На производстве (ОАО МАЗ) для получения черных покрытий (процесс «тонирование») используют уксуснокислый раствор молибдата состава 20 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 5 \text{ мл/л CH}_3\text{COOH}$  (ледяная уксусная кислота). Одной из проблем данного процесса является быстрая «выработка» раствора, приводящая к ухудшению адгезии покрытия вплоть до его осаждения с деталей.

В данной работе для получения черных покрытий использовался раствор молибдата натрия с содержанием 20 и 30 г/л. Для подкисления раствора использовали серную, уксусную и изомасляную кислоты. Также исследовано влияние добавок 1 mM  $\text{NiSO}_4$  в уксуснокислый раствор на свойства получаемых покрытий. Время получения покрытий, имеющих глубокий черный цвет, было достаточно большим и составляло 20 или 30 мин. Покрытия наносились на гальванический цинк, осажденный на сталь 08kp. Осаждение цинка толщиной 9 мкм производилось из аммиакатного электролита цинкования при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>.

Покрытия, обладающие равномерным глубоким черным цветом с зеленоватым оттенком, получены из уксуснокислых растворов 20 и 30 г/л  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 5 \text{ мл/л CH}_3\text{COOH}$  (ледяная уксусная кислота). Кислотность растворов характеризовалась величиной pH = 5,6. Адгезия покрытий была очень хорошей. Добавки 1 mM  $\text{NiSO}_4$  в уксуснокислый раствор практически не влияли на внешний вид и адгезию покрытий.

Использование вместо уксусной серной кислоты приводило к сильно-му ухудшению качества покрытий. Покрытия после высушивания быстро приобретали красную окраску и обладали плохой адгезией вплоть до их осыпания при малейшем воздействии. Покрытие, полученное в растворе с изомасляной кислотой, сразу после пассивации имело черный цвет с зеленоватым оттенком. Однако со временем оно светлело и приобретало красный оттенок. Адгезия покрытия, полученного в растворе с изомасляной кислотой, оказалась хуже, чем в уксуснокислом растворе, но лучше, чем в сернокислом.

Морфология поверхности покрытий изучена с использованием металлографического микроскопа «Альтами». Покрытия, полученные в уксуснокислых растворах с 20 г/л  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , имеют трещинноватую микроструктуру с расстоянием между трещинами примерно 100 мкм, а в растворах с 30 г/л  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  – сплошные, без видимых трещин. Введение добавок 1 мМ  $\text{NiSO}_4$  в уксуснокислый раствор приводит к появлению на микрофотографиях поверхности покрытий множества мелких точек размером около 1 мкм, которые можно связать с образованием частиц металлического никеля.

Изучение состава покрытий проводилось методом ИК-спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра NEXUS E.S.P. (Thermo Scientific, США). ИК-спектры получены для порошкообразных образцов цинка, на которые наносились покрытия из изучаемых молибдатных растворов. Порошки цинка получали электрохимическим осаждением цинка из стандартного аммиакатного электролита при плотности тока 20 А/дм<sup>2</sup> на алюминиевом катоде. Перед получением конверсионных покрытий порошок цинка хорошо промывался на стеклянном фильтре с использованием колбы Бунзена и водоструйного насоса. Затем проводилась обработка порошка раствором азотной кислоты (25 г/л), промывка и обработка раствором для получения конверсионного покрытия с последующей промывкой. Все операции выполнялись на стеклянном фильтре.

ИК-спектры порошков цинка с покрытием и без покрытия в целом оказались почти одинаковыми. На спектрах отмечались полосы поглощения адсорбированной и связанной воды, гидроксильных групп в соединении  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , а также полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей  $\text{Zn}=\text{O}$  в оксиде цинка. Обнаружена только одна слабая полоса поглощения при 885 см<sup>-1</sup>, которую можно приписать колебаниям связей О–Мо–О в кислородсодержащих соединениях молибдена [2, 3]. Интенсивность этой полосы составляла менее 10% от интенсивности полос поглощения оксида цинка и менее 1% от интенсивности полос поглощения воды. Таким образом, можно за-

ключить что содержание соединений молибдена в покрытии, значительно меньше содержания оксидов и гидроксидов цинка. Также в состав покрытия входит значительное количество воды.

Коррозионная стойкость покрытий определялась методом поляризационных кривых в 3%-ом растворе NaCl. Поляризационные кривые снимались при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. По пересечению анодных и катодных участков поляризационных кривых, построенных в полулогарифмических координатах, были определены плотности тока коррозии образцов. Токи коррозии для покрытий, полученных из раствора с 30 г/л Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, были значительно меньше, чем для покрытий, полученных из раствора с 20 г/л Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, что согласуется с морфологией покрытий. Наибольшие значения токов коррозии найдены для покрытий, полученных в растворе с добавкой 1 mM NiSO<sub>4</sub>, что согласуется с предположением об образовании в покрытии частиц никеля.

Для определения содержания молибдена в растворе была отработана методика титриметрического анализа. Определение молибдена в растворе проводилось восстановлением его соединений алюминиевой пудрой до Mo (II) с последующим титрованием перманганатом калия в кислой среде в инертной атмосфере азота. На основе определения содержания молибдена в растворе были изучены ресурс работы раствора и его удельные характеристики. В результате исследования установлено что в более концентрированном растворе, содержащем 30 г/л Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, на обработку 1 дм<sup>2</sup> поверхности цинка расходуется 2,1 г молибдата натрия, а в менее концентрированном растворе, содержащем 20 г/л Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> расхода молибдата натрия был почти в 2 раза меньше и составлял 0,95 г на 1 дм<sup>2</sup> обрабатываемой поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Jahan, F. Characterization of molybdenum black coatings on zinc substrates // Journal of Materials Science. 1997. Vol. 32, № 14. P. 3869–3874.
- 2 Jeitschko, W. Infrared and Raman spectra of Hg<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> and Hg<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. 2001. P. 395–398.
- 3 Dukstiene, N. Morphological, structural and optical properties of MoO<sub>2</sub>-films electrodeposited on SnO<sub>2</sub>|glass plate // Central European Journal of Chemistry. 2012. Vol. 10, № 4. P. 1106–1118.