

БЕСХРОМОВАЯ ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Для повышения защитных свойств гальванически оцинкованной стали ее подвергают химической обработке (пассивации), 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 соединения шестивалентного хрома относящиеся к 3-ему классу опасности являются сильными канцерогенами 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.

В качестве альтернативы хроматам можно использовать молибдаты [1,2]. Но молибдатные конверсионные покрытия на цинке значительно уступают по защитной способности хроматным конверсионным покрытиям [3]. Для повышения коррозионной стойкости получаемых покрытий в растворы пассивации вводят фосфаты [3,4]. Однако даже в молибдат-фосфатных растворах конверсионные покрытия получаются недостаточно стойкими особенно в отношении испытаний в камере солевого тумана. 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/дм^2 .

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. Akulich, N. Properties of zinc coatings electrochemically passivated in sodium molybdate // Surface and Interface Analysis. 2018. Vol. 50, № 12–13. P. 1310–1318.
2. Акулич, Н.Е. Коррозионные свойства и защитная способность конверсионных покрытий на основе молибдата натрия // Свиридовские чтения : сб. ст. 2016. № 12. P. 32–39.
3. Tang, P.T. Molybdate based passivation of zinc // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 1997. Vol. 75, № 4. P. 144–148.

4. Матыс, В.Г. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в молибдатно-фосфатном и молибдатно-ванадатном растворах // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 1. Р. 90–102.

УДК 621.357

В.Д. Калугин¹, проф., д-р хим. наук,
М.В. Кустов¹, доц., к-т техн. наук,
В.В. Тютюник¹, с.н.с., д-р техн. наук,
Ю.И. Редькин¹, Л.Н. Пивень¹,
О.В. Сидоренко², доц., к-т техн. наук
НУГЗ Украины, Харьков,
²ХНПУ им. Г.С. Сковороды, Харьков

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОГО МАССОПЕРЕНОСА

Коррозионные процессы традиционно изучаются в условиях конвективного массопереноса [1]. Ранее нами установлены эффекты значительного снижения скорости химического восстановления металлов и проведен анализ изменения кинетических и энергетических факторов электрохимических процессов в условиях гидродинамического массопереноса [2], поэтому представило интерес исследовать особенности процессов коррозии сплавов алюминия в различных режимах массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое.

Принципиально новые результаты кинетики коррозионно-электрохимического растворения сплавов алюминия в растворах различной природы и технологических параметров процесса получены в условиях конвективного и гидродинамического массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое. Гидродинамический режим массопереноса наиболее достоверно количественно характеризует транспорт реагентов и продуктов коррозии металла в жидкой среде в транспортных каналах, обеспечивающих подачу растворов тушения, и химические процессы взаимодействия компонентов среды с материалом транспортного канала. Целью исследований являлось установление закономерностей растворения сплавов алюминия в условиях интенсивного