

БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ОЦИНКОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ В МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРАХ

Наиболее распространенным способом пассивации цинковых покрытий, в настоящее время все еще остается процесс хромирования в растворах на основе соединений Cr(VI). Простота процесса, низкая стоимость и эффективная защита от коррозии цинковых покрытий хроматными пленками обеспечили широкое применение хромирования в промышленности.

Соединения шестивалентного хрома, входящие как в состав растворов хромирования, так и в состав хроматных покрытий, весьма токсичны и являются канцерогенами. Использование растворов, содержащих соединения Cr(VI) ограничено и регламентируется в странах ЕС следующими нормативными документами: Директивы 2000/53/ЕС «Конец жизни транспортных средств» («End of Life Vehicle») [1], директивы RoHS [2] и WEEE [3], а также регламент REACH [4].

Поиск альтернатив хромированию ведется более 30 лет, но проблема серьезно обострилась в последнее десятилетие. Чтобы избежать использования Cr(VI) по всему миру ведутся разработки технологий бесхроматной пассивации на основе молибдатов, ванадатов, вольфраматов в качестве пассивирующих агентов [5]. Молибден и вольфрам имеют подобное хрому строение атомов, так как расположены в одной группе.

В связи с этим, разработка технологии нанесения защитных конверсионных молибденсодержащих покрытий является важной научно-прикладной задачей, решению которой посвящена данная работа.

В качестве базового был выбран раствор, содержащий молибдат-ионы, которые вводились в раствор в виде неорганической, растворимой в воде, соли натрия молибденовокислого 2-водного $[\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, и ортофосфорную кислоту $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в качестве рН корректора рабочего раствора.

Установлено, что в интервале концентраций 25 – 40 г/л молибдата натрия в растворе на поверхности оцинкованных образцов при температуре 20-25 °С и рН=3,0 за 1 минуту процесса

формируются однородные сплошные покрытия с наибольшей защитной способностью 160-180 с.

Исследования показали, что допустимые значения pH раствора находятся в интервале 3,5–5 единиц. При более низких значениях pH (1,5-3,0) образуются равномерные покрытия желтого цвета с низкой защитной способностью, а при pH более 5 покрытия не формируются.

Установлено, что продолжительность процесса сильно влияет на значение защитной способности формирующихся покрытий. Формирование покрытия при температуре 20-25 °C и pH=4,5 единиц завершается в течение 6 мин, защитная способность покрытий за это время достигает максимума и далее не изменяется в течение 2 мин. процесса. Пребывание покрытия в растворе более 8 мин. нежелательно, поскольку это приводит к снижению ЗС.

Выявлено, что увеличение температуры рабочего раствора до 40-50 °C приводит к возрастанию защитной способности формирующихся покрытий на 10% с 600 по 660 с. Разогрев свыше 60 °C способствует образованию пор в покрытиях, ухудшению их внешнего вида, снижению защитной способности. С учетом этих результатов за рабочий был выбран интервал температур раствора 40-50°C.

Установлено, что введение в рабочий раствор 0,5 г/л сульфата никеля и 8 г/л дигидрофосфата натрия способствует увеличению защитной способности молибдатсодержащих покрытий.

Проведенные коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что время до появления первых очагов «белой коррозии» молибденсодержащих покрытий достигает 80 часов (рис. 1).

Опробована возможность нанесения пассивных пленок на мелкие детали насыпью в барабане. В результате образуются равномерные покрытия хорошего качества.

Установлена зависимость толщины конверсионных молибденсодержащих пленок от продолжительности процесса их формирования на эллипсометре Sentech SENresearch 4.0 SER 800. Процесс пассивации оцинкованных изделий в хроматных растворах длится 30-90 секунд. Для формирования же молибденсодержащих покрытий требуется 10 минут процесса. Однако наилучшей защитной способностью обладают покрытия с толщиной 165 нм, сформированные за 7 минут процесса (рис. 1).

На конфокальном лазерном микроскопе получены фотографии поверхностей покрытий, сформированных за различное время процесса, при увеличении x2100.

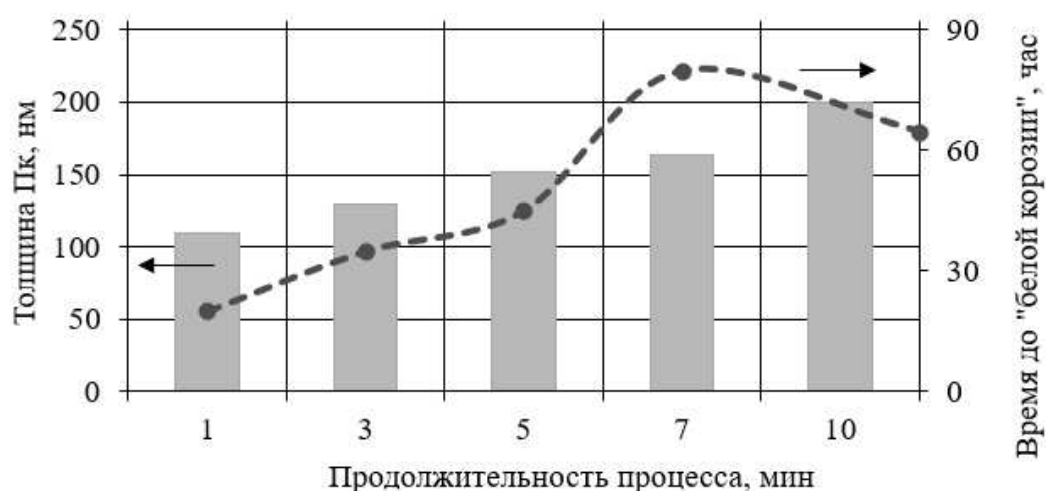


Рисунок 1 – Зависимость защитной способности и толщины покрытий от продолжительности процесса

Низкая защитная способность покрытий, сформированных за 1-3 минуты, возможно объясняется наличием большого количества микропор в них. Покрытия, сформированные при оптимальных параметрах процесса, обладают равномерной, мелкокристаллической, беспористой структурой слоя.

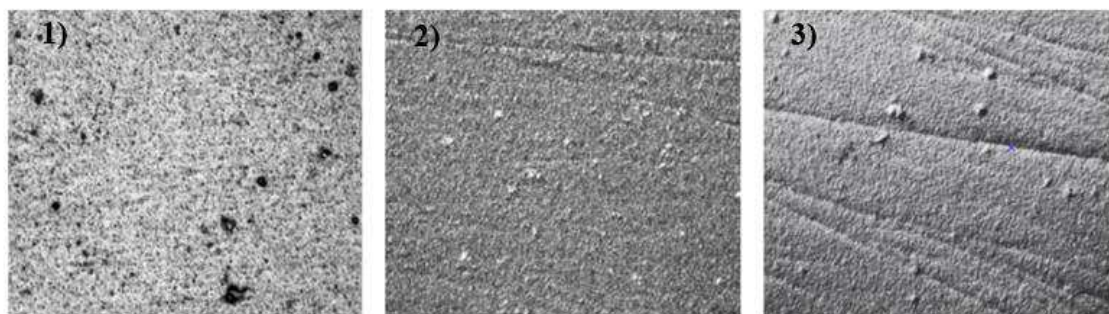


Рисунок 2 – фотографии поверхностей покрытий, сформированных за различное время процесса: 1– 3 минуты, 2 – 7 минут, 3 – 10 минут

Таким образом, разработан раствор для бесхроматной пассивации оцинкованных изделий и определены оптимальные параметры данного процесса. Формирующиеся в разработанном растворе покрытия схожи с хроматными по внешнему виду и защитным характеристикам.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523».

ЛИТЕРАТУРА

1. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 «End-of-life-vehicles», Official Journal of the European Communities L269. С. 34-43.
2. Директива 2011/65 / ЕС (RoHS II) Европейского парламента и Совета от 8 июня 2011 года «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании».
3. Директива 2002/96/ЕС Европейского парламента и Совета от 27 января 2003 «Об отходах электрического и электронного оборудования».
4. Регламент (ЕС) №1907/2006 Европейского Парламента и Совета ЕС от 18 декабря 2006 касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения химических веществ (REACH), учреждения Европейского Агентства по химическим веществам.
5. E. Almeida, L. Fedrizzi, T.C. Diamantino. Oxidizing Alternative Species to Chromium (VI) in Zinc Galvanized Steel Surface Treatment. Part 2. An Electrochemical Study // Surface and Coatings Technology. 1998. Vol. 105. P. 97-101.

Спиридонова А.А., Бессонова К.А., Абрашов А.А.,
Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

ЗАЩИТНЫЕ ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ АМг6

Алюминиевые сплавы широко используются в качестве конструкционного материала в различных областях техники и быта: в промышленном и гражданском строительстве для изготовления каркасов зданий, ферм, оконных рам, лестниц, в автомобилестроении, в судостроении, авиационной и космической технике, в электротехнике, в ядерном реакторостроении и др. По масштабам применения алюминий и его сплавы занимают второе место после стали и чугуна.

Благодаря наличию тонкой естественной оксидной пленки, поверхность алюминия и его сплавов достаточно устойчива против коррозии, поэтому в ряде случаев их применяют без специальной антикоррозионной защиты. Однако из-за малой толщины естественная пленка на поверхности алюминия зачастую не