

УДК 621.793:620.197

**В. Г. МАТЫС, А. В. ТАРАСЕВИЧ, Е. Ю. ПОЛЕЩУК,
В. В. ПОПЛАВСКИЙ, С. С. МИСЮКЕВИЧ, В. А. АШУЙКО**

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ И СОСТАВА РАСТВОРА НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА Ti-СОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ЦИНКЕ

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Конверсионные покрытия на гальванически оцинкованной стали получены из растворов на основе экологически безопасных соединений титана(IV) и кремния(IV). Изучено влияние состава раствора и длительности осаждения на защитно-декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий с использованием дробного факторного эксперимента 2^{5-2} . Наибольшее влияние на защитные свойства покрытий оказывают длительность обработки, pH раствора и концентрация оксокатионов титана (TiO^{2+}). С увеличением длительности обработки они снижаются. Влияние pH раствора зависит от концентрации TiO^{2+} . При низкой концентрации TiO^{2+} защитные свойства покрытий повышаются с увеличением pH, а при высокой концентрации TiO^{2+} – понижаются с увеличением pH.

The conversion coatings on electrogalvanized steel have been obtained using solutions of environmentally friendly titanium(IV) and silicon(IV) compounds. The effect of the composition of the solution and the processing time on the protective-decorative properties of the conversion coatings has been studied by means of the fractional factorial designs 2^{5-2} . The greatest effect on the protective properties of coatings exert the processing time, pH and concentration of titanium oxocations (TiO^{2+}). Effect of pH of the solution depends on TiO^{2+} concentration. At low concentration of TiO^{2+} the rise of pH increases protective properties of coatings, but at high concentration of TiO^{2+} the increase in pH causes the diminution of protective properties of coatings.

Ключевые слова: цинк; конверсионное покрытие; коррозия; оксокатионы титана; дробный факторный эксперимент; линейная вольтамперометрия.

Keywords: zinc; conversion coating; corrosion; titanium oxocations; fractional factorial design; linear voltammetry.

Для предохранения от коррозии оцинкованные изделия подвергают операции пассивации, которая обеспечивает требуемые декоративные свойства изделия и кратковременную защиту от коррозии с сохранением декоративных свойств. Пассивация – это химическая обработка гальванического цинка погружением в пассивирующий раствор, в результате чего на поверхности цинка формируется тонкое конверсионное покрытие оксидно-солевой приоро-

ды, в состав которого входят как цинк, так и активные компоненты раствора. Долгое время для пассивации использовали растворы на основе соединений шестивалентного хрома, которые позволяют получать коррозионностойкие хроматные конверсионные покрытия (ХКП) с хорошими декоративными свойствами. Однако эти соединения, относящиеся к 1-му классу опасности, являются сильными канцерогенами, и с начала 2000-х гг. в странах Европы, США и Японии введен запрет на такие соединения в покрытиях деталей в автомобилестроении, а затем и в электронике. Сегодня в данных странах в процессах гальванического цинкования применяют растворы на основе соединений хрома(III). В то же время при эксплуатации оцинкованных изделий нередко возможно окисление хрома(III) до хрома(VI), поэтому актуальна задача разработки экологичных бесхромовых растворов пассивации цинковых покрытий.

В качестве активных компонентов растворов для формирования конверсионных покрытий на цинке можно использовать соединения титана и циркония [1–8]. Конверсионные покрытия с соединениями титана и циркония были одной из первых альтернатив хроматным конверсионным покрытиям, которые наносили на алюминиевые сплавы как подслои перед окрашиванием [9]. Применение соединений титана и циркония для пассивации цинка мало изучено. Наибольшая часть исследований направлена на изучение Ti/Zr-содержащих конверсионных покрытий на горячеоцинкованной стали, используемых как подслои для окрашивания [1, 3, 6, 7, 10–13], способствующий лучшей адгезии лакокрасочного покрытия и повышению антикоррозионных свойств на границе лакокрасочного покрытия с поверхностью металла. Ti(Zr)-содержащие конверсионные покрытия для пассивации гальванически осажденных цинковых покрытий изучали в работах [4, 5, 14–17]. Все предлагавшиеся в них составы растворов для получения покрытий имели кислую среду и содержали фторид-ионы, а Ti и Zr находились в растворах в виде фторидных комплексов, чаще всего TiF_6^{2-} и ZrF_6^{2-} соответственно.

Механизм формирования конверсионных покрытий из таких растворов изучен достаточно хорошо [2, 6, 8, 13], особенно на поверхности алюминия и его сплавов. Этот механизм можно представить следующим образом. Фторид-ионы растворяют оксидную пленку на поверхности металла. Затем происходит растворение самого металла преимущественно под действием ионов водорода, что сопровождается выделением молекулярного водорода и подщелачиванием среды вблизи поверхности. В результате подщелачивания у поверхности начинают осаждаться гидроксиды металлов. Преимущественно осаждаются гидроксид цинка, а также оксиды титана и циркония, образующиеся в результате гидролиза фторидных комплексов. По данным РФЭС исследования профиля распределения элементов [6, 8, 10] толщина получаемых конверсионных покрытий невелика и составляет в большинстве случаев 10–30 нм. Результаты изучения покрытий методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда [7] показали, что толщина конверсионных цинк-содержащих покрытий может достигать 100 нм.

В патентах [16, 17] для пассивации гальванического цинка предлагается использовать растворы, содержащие три компонента: соединения оксокатионов TiO^{2+} , ZrO^{2+} или VO^{2+} ; соединения, содержащие гексафторокомплексы SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} или ZrF_6^{2-} ; окислитель H_2O_2 . Утверждается [17], что защитные свойства таких пассивирующих покрытий в камере соляного тумана могут достигать более 160 ч до появления белой коррозии. В связи с этими сведениями представляло практический и научный интерес определение условия получения на цинке конверсионных бесхромовых покрытий, обладающих высокой защитной способностью.

Цель данной работы – получение на гальванически осажденном цинке конверсионных покрытий из экологически безопасных растворов на основе соединений титана(IV) и исследование защитных свойств покрытий.

Для приготовления основного раствора при получении конверсионных покрытий на цинке учитывали рекомендации патента [17]. Раствор включал следующие компоненты: сульфат оксотитана(IV), гексафторосиликат натрия и окислитель – пероксид водорода или пероксодисульфат калия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия получали на углеродистой стали марки 08 кп в виде пластинок размером 2×2 см и толщиной 0,8 мм. Поверхность образцов перед осаждением цинковых покрытий зачищали наждачной бумагой, обезжировали в ацетоне и промывали дистиллированной водой. Непосредственно перед цинкованием поверхность стали активировали погружением на 0,5 мин в 10 % раствор HCl.

Гальваническое осаждение цинка проводили из аммиачно-хлоридного электролита цинкования с блескообразующими добавками Zylite 290 («Atotech», «Химметалтрейд», Беларусь). При температуре 18–20 °С и плотности тока, 2 А/дм² толщина цинковых покрытий составляла 9 мкм.

Полученные цинковые покрытия осветляли погружением в раствор HNO_3 (10 г/дм³) на 3–5 с. Сразу после осветления покрытия обрабатывали в растворах пассивации различного состава. После каждой операции (активации, цинкования, осветления, пассивации) образцы промывали проточной водопроводной водой ~1 мин и затем ополаскивали дистиллированной водой в течение ~15–20 с.

Для обеспечения необходимого значения рН использовали H_2SO_4 (конц) или 20 % раствор NaOH. Все реактивы для приготовления растворов имели марки «х. ч.» или «ч. д. а.».

Получение конверсионного покрытия проводили при температуре 18–20 °С погружением образцов в раствор пассивации, где совместно присутствовали TiOSO_4 , Na_2SiF_6 и окислитель – H_2O_2 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. В эксперименте варьировали 5 факторов (табл. 1): рН (x_1), природа окислителя (x_2), концентрация $\text{C}(\text{TiOSO}_4)$ (x_3), $\text{C}(\text{Na}_2\text{SiF}_6)$ (x_4) и длительность пассивации t (x_5). Каждый фак-

тор варьировали на двух уровнях. Значения верхнего и нижнего уровней и расшифровка обозначений факторов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Варьируемые факторы и их значения

Фактор		Значение	
Условное обозначение	Название	Верхний уровень (+1)	Нижний уровень (-1)
x_1	рН	4	2
x_2	Окислитель	$K_2S_2O_8$	H_2O_2
x_3	$C(TiOSO_4)$, моль/дм ³	0,004	0,001
x_4	$C(Na_2SiF_6)$, моль/дм ³	0,05	0,01
x_5	t , с	90	30

Значения варьируемых факторов для концентраций компонентов, времени пассивации и рН растворов выбраны на основе анализа литературных данных. Согласно [17] хорошие конверсионные покрытия формируются в растворе, содержащем $\sim 10^{-3}$ моль/дм³ оксокаатионов TiO^{2+} , $\sim 10^{-2}$ моль/дм³ анионов SiF_6^{2-} и $\sim 10^{-1}$ моль/дм³ окислителя. В работе концентрация H_2O_2 составляла 0,7 [17], а концентрация $K_2S_2O_8$ – 0,07 моль/дм³. Концентрация раствора $K_2S_2O_8$ была понижена с целью снижения нагрузки на очистные сооружения, что важно при промышленном использовании растворов пассивации.

Для изучения влияния вышеуказанных факторов проводили дробный факторный эксперимент 2^{5-2} [18] с матрицей планирования, представленной в табл. 2. Данный эксперимент позволяет изучить влияние пяти факторов при их варьировании на двух уровнях постановкой восьми опытов.

Таблица 2

Результаты дробного факторного эксперимента 2^{5-2}

№ опыта	Фактор					Параметр защитной способности покрытий*						
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	τ , с	$\rho_{кор}$	$E_{кор}$, мВ	$E_{р.п.}$, мВ	$\rho_{р.п.}$	E_i , мВ	ρ_{iE}
1	1	-1	1	-1	1	5,2	5,26	-1066	-982	3,70	-972	3,46
2	-1	-1	1	-1	-1	36,1	5,93	-1025	-980	4,47	-937	4,64
3	-1	1	1	1	1	4,2	5,87	-1088	-1009	3,03	-997	2,86
4	1	-1	-1	1	-1	67,2	5,44	-1063	-975	4,15	-955	3,98
5	1	1	-1	-1	1	2,8	5,53	-1096	-992	2,93	-980	3,19
6	-1	1	-1	-1	-1	3,1	5,40	-1104	-1027	3,56	-994	3,02

Окончание табл. 2

№ опыта	Фактор					Параметр защитной способности покрытий*						
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	τ , с	$pi_{кор}$	$E_{кор}$, мВ	$E_{р.ц.}$, мВ	$pi_{р.ц.}$	E_i , мВ	pi_E
7	1	1	1	1	-1	4,9	4,75	-1086	-1043	3,37	-1011	2,70
8	-1	-1	-1	1	1	3,8	5,31	-1135	-1046	2,80	-1052	1,54*

* τ – время полного потемнения капли; $pi_{кор} = -lgi_{кор}$, $i_{кор}$ – плотность тока коррозии, А/см²; $E_{кор}$ – потенциал коррозии; $E_{р.ц.}$ – потенциал разомкнутой цепи после выдержки 10 мин в 3 % растворе NaCl; $pi_{р.ц.} = -lgi_{р.ц.}$, $i_{р.ц.}$ – плотность тока на анодной ветви вольтамперограммы при потенциале разомкнутой цепи, А/см²; E_i – потенциал на анодной ветви вольтамперограммы при плотности тока $10^{-3,5}$ А/см²; $pi_E = -lgi_E$, i_E – плотность тока на анодной ветви вольтамперограммы при потенциале -0,97 В.

Защитные свойства конверсионных покрытий гальванически оцинкованной стали исследовали методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии. Исследование коррозионной устойчивости проводили не ранее чем через сутки после получения покрытия.

Защитные свойства покрытий изучали методом капли раствора уксуснокислого свинца с концентрацией 50 г/дм³ (ГОСТ 9.302-88). Каплю раствора помещали на поверхность образца и отмечали время (τ) до полного потемнения основания капли. Потемнение происходит вследствие образования частиц металлического свинца в результате реакции ионов свинца с поверхностью металлического цинка. Для протекания реакции ионам Pb^{2+} необходимо проникнуть через конверсионное покрытие к поверхности цинка. Время τ характеризует, таким образом, пористость покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость и выше защитные свойства полученного покрытия. Для каждого образца проводили по 9 параллельных определений τ .

Методом линейной вольтамперометрии получали поляризационные кривые в растворе NaCl с концентрацией 3 масс. %. Из кривых определяли потенциалы ($E_{кор}$) и плотности тока ($i_{кор}$) коррозии образцов. Использовали трехэлектродную ячейку со вспомогательным электродом – платиной, электродом сравнения – насыщенным хлорсеребряным электродом (нхсэ). Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживали в растворе ~10 мин до установления постоянного значения потенциала. При этом регистрировали зависимость потенциала разомкнутой цепи ($E_{р.ц.}$) от времени. Затем проводили цикл поляризации образца методом линейной вольтамперометрии от начального потенциала «минус» 1300 мВ со скоростью 1 мВ/с в анодном направлении до достижения анодной плотности тока 1,5–2,5 А/см². Вольтамперометрические исследования проводили, применяя потенциостат IPC-PRO MF, подключенный к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC 2000». Для каждого опыта (см. табл. 2) были получены два образца и сняты, соответственно, две поляризационные кривые.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Усредненные значения параметров защитной способности покрытий в зависимости от состава раствора пассивации цинка и длительности обработки в нем представлены в табл. 2. По результатам дробного факторного эксперимента для параметров защитной способности покрытий построены линейные регрессионные модели с учетом эффектов взаимодействия факторов x_1x_2 и x_1x_3 для выбранной матрицы планирования (см. табл. 2) [18–20]. Оценка значимости коэффициентов моделей проведена при уровне значимости 0,05.

В линейной модели для параметра τ значимыми оказались все коэффициенты:

$$\tau = 16 + 4x_1 - 12x_2 - 3x_3 + 4x_4 - 12x_5 - 4x_1x_2 - 12x_1x_3. \quad (1)$$

Наибольшее влияние на τ оказывают факторы x_2 (тип окислителя) и x_5 (длительность пассивации).

Процесс получения конверсионного покрытия связан с протеканием реакций гидролиза, которые сильно зависят от pH среды. Однако влияние pH раствора (фактор x_1) оказалось небольшим, в то время как эффект взаимодействия факторов x_1x_3 — один из самых больших (1), что косвенно указывает на зависимость от pH раствора.

Характер влияния pH зависит от концентрации TiOSO_4 в растворе: при высокой концентрации TiOSO_4 τ уменьшается с ростом pH, а при низкой — увеличивается. Возможно, в разбавленном растворе с ростом pH гидролиз TiO^{2+}

усиливается особенно заметно, тогда как при высокой концентрации TiOSO_4 с ростом pH образуется более рыхлый продукт гидролиза, что снижает защитные свойства покрытия.

Изменение потенциала разомкнутой цепи от времени обработки образцов в 3 % растворе NaCl представлено на рис. 1. После выдержки 10 мин значения $E_{\text{р.ц.}}$ были установлены в диапазоне от $-1,05$ до $-0,98$ В. Наибольшие изменения потенциала происходили в первые 40 с. Для некоторых покрытий (рис. 1, кривые 1–4) после резкого уменьшения $E_{\text{р.ц.}}$ в первые 10–20 с происходило его плавное возрастание, что свидетельствует

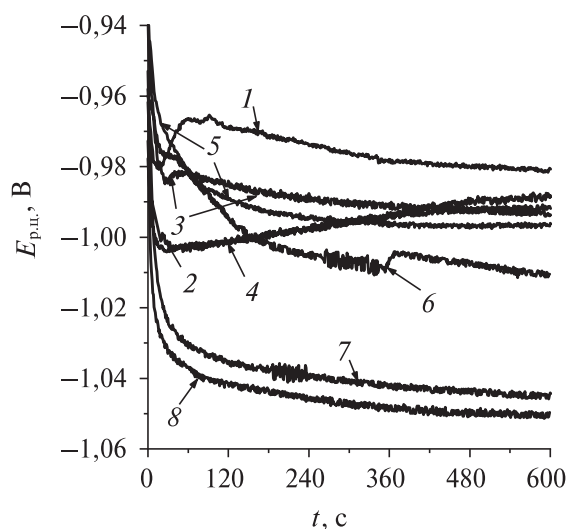


Рис. 1. Зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени выдержки в 3 % растворе NaCl конверсионных покрытий, полученных в опытах № 1–8 (см. табл. 2)

о некоторой пассивации поверхности после ее активации в первые 10–20 с после погружения образцов в раствор.

Зависимости $E_{p.ц.}$ от исследуемых факторов были проанализированы в разные моменты времени обработки образцов в растворе NaCl. Установлено, что с увеличением времени влияние изучаемых факторов на $E_{p.ц.}$ и τ и коэффициент корреляции между ними возрастает. Поэтому для характеристики защитной способности был выбран параметр $E_{p.ц.}$ при наибольшем времени выдержки 600 с (см. табл. 2). Его зависимость от исследуемых факторов с учетом значимости коэффициентов имеет вид

$$E_{p.ц.} = -1007 + 9x_1 - 11x_2 - 11x_4 - 9x_1x_2 - 18x_1x_3. \quad (2)$$

Незначимым оказалось влияние факторов x_3 (концентрация $TiOSO_4$) и x_5 (длительность пассивации). Эффекты факторов x_1 и x_2 , а также взаимодействий x_1x_2 и x_1x_3 качественно согласуются с результатами испытаний методом капли (1). Не согласуется только влияние фактора x_4 (концентрация Na_2SiF_6): с ростом x_4 τ незначительно увеличивается, а $E_{p.ц.}$, напротив, значительно уменьшается.

Поляризационные кривые образцов в полулогарифмических координатах (рис. 2, а) часто имеют необычную форму: на кривых имеются максимумы тока при потенциалах от $-1,2$ до $-1,1$ В (рис. 2, б). Эти максимумы могут появляться в результате образования на поверхности цинка пленки оксида цинка в процессе поляризации электродов в анодном направлении [21]. Образование оксида цинка на поверхности сопровождается ростом анодного тока при потенциалах около $-1,2$ В, но по мере блокирования поверхности образующимся оксидом цинка рост тока замедляется, достигает максимума и уменьшается до нуля, когда поверхность полностью покрывается оксидом.

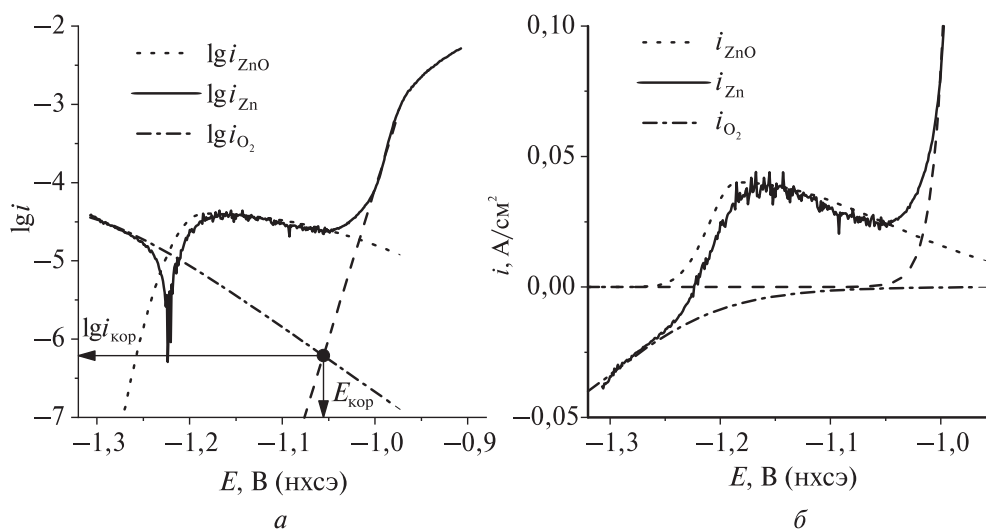


Рис. 2. Пример поляризационной кривой образцов с конверсионными покрытиями: а – полулогарифмические координаты; б – координаты $i - E$; 3 % NaCl; 1 мВ/с

С целью более точного определения параметров коррозионного процесса проводилась аппроксимация поляризационных кривых на основании модели [21], учитывающей в коррозии три процесса: анодную ионизацию цинка, катодное восстановление молекулярного кислорода и анодный процесс образования пленки оксида цинка. Пример результатов аппроксимации поляризационной кривой на основе указанной выше модели можно видеть на рис. 2, а в полулогарифмических координатах и в координатах $i - E$ на рис. 2, б. На данных рисунках представлено разложение поляризационной кривой на парциальные кривые процессов образования пленки оксида (i_{ZnO}), анодной ионизации цинка (i_{Zn}) и катодного восстановления молекулярного кислорода (i_{O_2}). Токи и потенциалы коррозии определялись как точки пересечения поляризационных кривых ионизации цинка и восстановления кислорода (рис. 2, а).

Определенные таким образом усредненные потенциалы ($E_{кор}$) и показатели плотности тока коррозии ($ri_{кор}$) для покрытий, полученных в опытах № 1–8, представлены в табл. 2. Линейное уравнение регрессии с учетом эффектов взаимодействия факторов для потенциала коррозии включает только два значимых коэффициента:

$$E_{кор} = -1083 + 16x_3 - 15x_1x_3. \quad (3)$$

Значимый эффект имеет взаимодействие факторов x_1x_3 , что качественно совпадает с результатами метода капли (1) и $E_{р.ц.}$ (2). Наибольшее влияние на $E_{кор}$ оказывает фактор x_3 (концентрация $TiOSO_4$), с ростом которого $E_{кор}$ увеличивается, что не согласуется с результатами метода капли (2), где коэффициент для этого фактора был небольшим и имел другой знак.

В уравнении регрессии для показателя плотности тока коррозии значимым оказался только коэффициент для взаимодействия факторов x_1x_3 :

$$ri_{кор} = 5,44 - 0,26x_1x_3. \quad (4)$$

Эффекты влияния исследуемых факторов на параметры $E_{кор}$ и $ri_{кор}$ оказались малозначимыми, а процедура определения значений этих параметров из поляризационных кривых достаточно сложна, что вносит дополнительные погрешности в их определение. Поэтому были предприняты попытки определения из поляризационных кривых других параметров, которые содержат больше значимых факторов и согласуются между собой и с результатами метода капли.

Первым таким параметром был $ri_{р.ц.} = -\lg i_{р.ц.}$, где $i_{р.ц.}$ – плотность анодного тока при потенциале разомкнутой цепи ($E_{р.ц.}$). Для каждого образца использован свой $E_{р.ц.}$ в выбранный момент времени (см. рис. 1). Были проанализированы зависимости $ri_{р.ц.}$ от исследуемых факторов при $E_{р.ц.}$ в разные моменты времени после погружения образцов в раствор NaCl. Установлено, что при всех временах значимое влияние на $ri_{р.ц.}$ оказывает только фактор x_3 (длительность пассивации), а коэффициент корреляции между параметрами $ri_{р.ц.}$ и τ наибольший, если $E_{р.ц.}$ определяется в моменты времени 10–20 с, что

соответствует минимумам на зависимостях $E_{p.c.}$ от времени (см. рис. 1). Уравнение регрессии для $ri_{p.c.}$ имеет вид

$$ri_{p.c.} = 3,50 - 0,38x_5. \quad (5)$$

Другими, более простыми для определения, параметрами для характеристики защитных свойств покрытий выбраны потенциал при некоторой плотности анодного тока на поляризационной кривой (E_i) и показатель плотности тока при некотором потенциале поляризационной кривой ($ri_E = -lgi_E$). Параметр E_i представляет собой потенциал начала анодного растворения цинка, чем он больше, тем труднее идет процесс растворения цинка и, следовательно, тем выше защитные свойства конверсионного покрытия. Параметр i_E — это плотность тока при некотором потенциале E , который характеризует скорость растворения цинка. Чем больше i_E , а ri_E , соответственно, меньше, тем ниже защитные свойства покрытия.

Проанализированы зависимости параметров E_i при разных плотностях анодного тока от варьируемых факторов. Плотности тока выбирались в диапазоне от 10^{-4} до $10^{-3,5}$ А/см². Найдено, что с увеличением плотности тока значимость коэффициентов в уравнениях регрессии для E_i растет, а коэффициент корреляции между E_i и τ практически не изменяется. Наибольшее значение коэффициента корреляции 0,65 соответствует плотности тока $10^{-3,8}$ А/см², причем значимы в уравнении регрессии 5 коэффициентов. При плотности тока $10^{-3,5}$ А/см² коэффициент корреляции незначительно меньше, в то время как значимы все 7 коэффициентов уравнения регрессии:

$$E_i = -987 + 8x_1 - 8x_2 + 8x_3 - 17x_4 - 12x_5 - 8x_1x_2 - 20x_1x_3. \quad (6)$$

Для параметра ri_E проанализированы его зависимости от исследуемых факторов при разных потенциалах E . Найдено, что в диапазоне потенциалов от -1 до $-0,9$ В значимость влияния факторов меньше, чем при других потенциалах. При потенциале $-0,97$ В значимы 3 коэффициента в уравнении регрессии, а коэффициент парной корреляции между E_i и τ достаточно большой (0,65). Потенциал $-0,97$ В соответствует области резкого возрастания тока на анодном участке поляризационной кривой (см. рис. 2, а). Поэтому для характеристики защитной способности покрытий был выбран параметр ri_E при потенциале $-0,97$ В. Линейное уравнение регрессии для параметра ri_E имеет вид

$$ri_E = 3,17 - 0,41x_4 - 0,41x_5 - 0,49x_1x_3. \quad (7)$$

Все значимые коэффициенты в данном уравнении качественно согласуются с аналогичными коэффициентами для других электрохимических параметров (2)–(6). С результатами метода капли не согласуется влияние концентрации Na_2SiF_6 , что наблюдается также для E_i (6).

Значимость эффектов факторов можно оценить по коэффициентам Стьюдента (табл. 3). Критическое значение этого коэффициента при $\alpha = 0,05$ и числе степеней свободы 8 составляет 2,3. В табл. 3 коэффициенты Стьюдента представлены со знаком, чтобы оценить направление влияния соответствующих факторов на параметры защитной способности. Выделены значимые коэффициенты.

Таблица 3

Коэффициенты Стьюдента для эффектов факторов различных параметров защитной способности покрытий и коэффициенты парной корреляции параметров с результатами метода капли (τ)

Показатель	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_1x_2	x_1x_3	r_τ
τ	4,4	-13,0	-3,5	4,4	-12,7	-4,3	-12,5	—
$E_{p.c.}$	2,4	-3,0	0,9	-3,1	-0,1	-2,3	-4,8	0,60
$E_{кор}$	0,8	-1,7	2,6	-1,6	-2,1	-0,4	-2,4	0,60
$pi_{кор}$	-1,7	-0,4	0,2	-0,8	0,5	-0,5	-2,3	0,25
$pi_{p.c.}$	0,3	-1,9	1,0	-1,1	-2,6	-0,7	-1,0	0,74
E_i	2,5	-2,6	2,6	-5,3	-4,1	-2,5	-6,4	0,62
pi_E	1,0	-1,4	1,5	-2,4	-2,5	-0,9	-3,0	0,65

Наибольшее влияние на все параметры защитной способности покрытий оказывает эффект взаимного влияния факторов x_1x_3 (см. табл. 3). Другим по силе влияния можно выделить фактор x_5 (длительность пассивации), влияние которого на защитные свойства покрытий необычно: с увеличением длительности пассивации защитные свойства пассивационных покрытий уменьшаются. Это может быть связано с разрыхлением покрытия при увеличении длительности обработки.

Наилучшим электрохимическим параметром защитной способности, судя по значимости влияния факторов и корреляции с параметром τ , является E_i — потенциал поляризационной кривой, при котором плотность тока достигает $10^{-3,5}$ А/см².

Конверсионные покрытия с наиболее высокой по большинству параметров защитной способностью были получены в опытах 2 и 4 (см. табл. 2). В этих опытах использовали H_2O_2 в качестве окислителя в растворе пассивации при небольшой длительности обработки — 30 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение защитных свойств конверсионных покрытий на гальванически оцинкованной стали, полученных обработкой в растворах соединений титана(IV) и кремния(IV), проведено методом дробного факторного эксперимента. Показано, что влияние рН и концентрации оксокатионов TiO^{2+} в растворе пассивации на защитные свойства конверсионных покрытий на цинке неоднозначно. При высокой концентрации $TiOSO_4$ защитные свойства раствора ухудшаются с ростом рН, а при низкой — улучшаются. Такая зависимость может быть обусловлена образованием при высокой концентрации $TiOSO_4$ и увеличении рН более рыхлых продуктов гидролиза.

Определено, что длительность пассивации является вторым фактором по значимости влияния на защитные свойства. С увеличением длительности пассивации с 30 до 90 с защитные свойства в основном уменьшаются, что можно объяснить разрыхлением покрытий при длительной выдержке образцов в растворе пассивации.

Наилучшие по защитным свойствам покрытия получены при использовании в качестве окислителя H_2O_2 при небольшой длительности пассивации (30 с).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Berger R., Bexell U., Mikael G. T., Hörnström S. E. A comparative study of the corrosion protective properties of chromium and chromium free passivation methods // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 202, № 2. P. 391–397.
2. Wilson B., Fink N., Grundmeier G. Formation of ultra-thin amorphous conversion films on zinc alloy coatings: Part 2: Nucleation, growth and properties of inorganic-organic ultra-thin hybrid films // Electrochim. Acta. 2006. Vol. 51, № 15. P. 3066–3075.
3. Le Manchet S., Landoulsi J., Richard C., Verchère D. Study of a chromium-free treatment on Hot-Dip Galvanized steel: Electrochemical behaviour and performance in a saline medium // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 205, № 2. P. 475–482.
4. Szczygiel B., Winiarski J., Tylus W. Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc // Mater. Chem. Phys. 2011. Vol. 129, № 3. P. 1126–1131.
5. Winiarski J., Masalski J., Szczygiel B. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath // Surf. Coat. Technol. 2013. Vol. 236, № 3. P. 252–261.
6. Saarimaa V., Markkula A., Arstila K. [et al.]. Effect of Hot Dip Galvanized Steel Surface Chemistry and Morphology on Titanium Hexafluoride Pretreatment // Adv. Mater. Phys. Chem. 2017. Vol. 7, № 2. P. 28–41.
7. Puomi P., Fagerholm H. M., Rosenholm J. B., Sipilä R. Optimization of commercial zirconic acid based pretreatment on hot-dip galvanized and Galfan coated steel // Surf. Coat. Technol. 1999. Vol. 115, № 1. P. 79–86.
8. Fockaert L. I., Taheri P., Abrahami S. T. [et al.]. Zirconium-based conversion film formation on zinc, aluminium and magnesium oxides and their interactions with functionalized molecules // Appl. Surf. Sci. 2017. Vol. 423. P. 817–828.
9. Knudsen O., Forsgren A. Corrosion control through organic coatings. CRC Press, 2017.
10. Lostak T., Timma C., Krebs S. [et al.]. Organosilane modified Zr-based conversion layer on Zn–Al alloy coated steel sheets // Surf. Coat. Technol. 2016. Vol. 305. P. 223–230.
11. Le Manchet S., Verchère D., Landoulsi J. Effects of organic and inorganic treatment agents on the formation of conversion layer on hot-dip galvanized steel: An X-ray photoelectron spectroscopy study // Thin Solid Films. 2012. Vol. 520, № 6. P. 2009–2016.
12. Barbucci A., Delucchi M., Cerisola G. Study of chromate-free pretreatments and primers for the protection of galvanised steel sheets // Prog. Org. Coat. 1998. Vol. 33, № 2. P. 131–138.
13. Taheri P., Laha P., Terry H., Mo J. M. C. An in situ study of zirconium-based conversion treatment on zinc surfaces // Appl. Surf. Sci. 2015. Vol. 356. P. 837–843.

14. *Payami-Golhin A., Amrooni-Hossaini M., Eslami-Farsani R., Khorsand H.* Phosphate-Free Protective Nanoceramic Coatings for Galvanized Steel Sheet with H₂O₂ Additive // *Adv. Mat. Res.* 2013. Vol. 829. P. 436–440.

15. *Zhu L. Q., Yang F., Huang H. J.* Investigation of formation process of the chrome-free passivation film of electrodeposited zinc // *Chin. J. Aeronautics.* 2007. Vol. 20, № 2. P. 129–133.

16. *Starkbaum Z., Bedrnik L., Schwarz K., Dingwerth B.* Treatment solution for producing chrome and cobalt-free black conversion coatings / Pat. US 9005373 B2. 2015.

17. *Donsbach H., Hofmann U., Unger J.* Agent for the production of anti-corrosion layers on metal surfaces / Pat. US 8764916 B2. 2014.

18. *Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В.* Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М. : Наука, 1976.

19. *Пижурин А. А., Пижурин А. А.* Основы научных исследований в деревообработке. М. : ГОУ ВПО МГУЛ, 2005.

20. *Ахназарова С. Л., Кафаров В. В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М. : Высш. шк., 1985.

21. *Flitt H. J., Schweinsberg D. P.* Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // *Corros. Sci.* 2010. Vol. 52, № 6. P. 1905–1914.

Поступила в редакцию 02.10.2019