

И.В. Кандидатова, канд. хим. наук;
М.М. Борзых, студ.; Н.Е. Акулич, асп.;
В.Г. Матыс, канд. хим. наук; Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук;
В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИНГИБИРОВАНИЕ И ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ВАНАДАТАМИ И МОЛИБДАТАМИ

Цинковые покрытия используются для защиты углеродистой и низколегированной стали от коррозии. Заклочительной операцией в технологии получения цинковых покрытий на сталях является пассивация. Формируемые при пассивации тонкие оксидно-солевые пленки значительно повышают коррозионную стойкость цинковых покрытий и придают им определенный декоративный вид. Традиционно для пассивации используют растворы на основе соединений шестивалентного хрома, которые позволяют получать наиболее коррозионностойкие пассивационные пленки преимущественно радужного цвета. Кроме того, пассивные пленки, полученные из хроматных растворов, обладают свойством самозалечивания. Однако соединения шестивалентного хрома экологически чрезвычайно опасны, в связи с чем актуальными являются задачи поиска соединений альтернативных хроматам и разработки на их основе растворов бесхромовой пассивации цинковых покрытий. При использовании оцинкованных изделий в замкнутых средах с целью увеличения длительности их эксплуатации используют ингибиторную защиту. Среди ингибиторов коррозии цинка, алюминия и других металлов широко используют хроматы и бихроматы, замена которых на экологически безопасные также является актуальной задачей.

В работе было проведено исследование ингибиторной защиты гальванических цинковых покрытий и горячеоцинкованной промышленной листовой стали растворимыми ванадатом натрия и молибдатом аммония, а также исследованы свойства пассивных пленок, полученных из растворов на основе ванадата и молибдата натрия на поверхности гальванических цинковых покрытий. Гальванические цинковые покрытия были получены из аммиакатно-хлоридного и щелочного электролитов цинкования.

Исследование ингибиторной защиты гальванических цинковых покрытий в 3% растворе NaCl ванадатом натрия Na_3VO_4 в диапазоне концентраций ингибитора $(0,5-3) \times 10^{-4}$ М весовым и электрохимическим методами показало: 1) с увеличением времени испытаний от 24 до 96 часов массовый показатель коррозии возрастает, а защитный эффект ингибитора уменьшается; 2) наименьшая скорость коррозии и

наибольший защитный эффект ингибитора 42-76% по результатам измерения потерь массы отмечался при концентрациях Na_3VO_4 $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ М и времени испытаний 24 часа; 3) стационарный потенциал цинковых покрытий в процессе ресурсных испытаний в тестовых растворах методом погружения в течение первых 20-30 часов смещался на 25-30 мВ в катодную сторону, указывая на активацию поверхности, а затем – в анодную сторону и после 96 часов оказывался на 10-50 мВ более анодным по сравнению с начальными значениями потенциала, указывая на более пассивный характер поверхности, чем в начале испытаний; 4) электрохимический метод четко показал защитный эффект ингибитора во всем исследованном диапазоне концентраций; при этом наибольший защитный эффект 93-95% отмечался при концентрациях Na_3VO_4 $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ М; 5) оптимальные значения концентрации ингибитора Na_3VO_4 по результатам весового и электрохимического метода составляют $(1-2) \cdot 10^{-4}$ М.

При исследовании ингибиторной защиты горячеоцинкованной стали молибдатом аммония весовым методом в диапазоне концентраций $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ $(0,5-15) \cdot 10^{-4}$ М в течение 24-96 часов были получены следующие результаты: 1) со временем массовый показатель коррозии в целом уменьшается, наименьшие значения показателя получены после 48 часов испытаний, а наибольшие – после 24 часов, после 72 и 96 часов испытаний скорость коррозии была немного выше, чем после 48 часов; 2) при концентрациях молибдата аммония от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ М ингибирующего действия не наблюдается, заметное снижение массового показателя коррозии отмечалось при концентрации ингибитора $3 \cdot 10^{-4}$ М; при этом защитный эффект ингибитора варьировался от 17 до 35% в зависимости от времени испытаний; 3) повышение концентрации молибдата до $1,5 \cdot 10^{-3}$ М увеличивает защитный эффект до 24-78%, однако поверхность цинка покрывается черным налетом, который не снимается в растворе удаления продуктов коррозии; 4) оптимальное значение концентрации ингибитора молибдата аммония составляет 0,0003 М.

Пассивные пленки на поверхности гальванических цинковых покрытий получали в растворах молибдата натрия с концентрациями 0,25 и 0,5 М Na_2MoO_4 , а так же в растворах на основе ортованадата натрия с концентрациями Na_3VO_4 0,03 и 0,045 М, содержащих дополнительно $2,6 \text{ г/дм}^3 \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $0,56 \text{ г/дм}^3 \text{ NaF}$. Кислотность раствора доводили до значения pH 3 добавлением ортофосфорной кислоты. Время обработки составляло от 1 до 10 мин, температура раствора 20 или 40 °С. Защитные свойства пассивных пленок определялись методом капли с применением раствора уксуснокислого свинца 50 г/дм^3 (ГОСТ 9.302-88), электрохимическим методом и испытаниями в камере солевого тумана.

В составе пассивных пленок, полученных из молибдатных растворов, обнаружены ZnO , $ZnMoO_4$ и $Zn(H_2PO_4)_2$. С увеличением времени выдержки цинковых покрытий в обоих растворах пассивации время появления контактно выделившегося свинца на цинке закономерно возрастало (рис. 1). Метод капли для пленок, полученных из молибдатных растворов, показал, что при увеличении температуры обработки с 20 до 40°C и увеличении концентрации Na_2MoO_4 с 0,25 до 0,5 М защитные свойства пленок возрастали. Для пленок, полученных из ванадатных растворов, возрастание температуры обработки с 20 до 40°C практически не влияет на защитную способность, а увеличение концентрации Na_3VO_4 с 0,03 до 0,045 М приводило к значительному снижению защитной способности при времени обработки более 300 с. Пассивные пленки, полученные из ванадатных растворов на осажденном из щелочного электролита цинке, отличаются более высоким содержанием ванадия (2,2–3,9 масс.%) по сравнению с пленками, полученными на осажденном из аммиакатно-хлоридного электролита цинке (1,9–2,8 масс.% V), что существенно повышает их защитную способность.

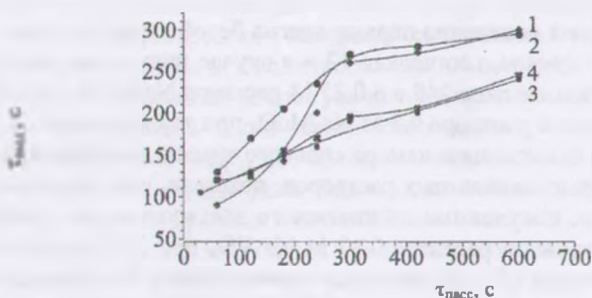


Рисунок 1 – Зависимость защитной способности от времени пассивации в растворе с концентрациями 0,03 (1, 2) и 0,045 (3, 4) М Na_3VO_4 при 20°C (1, 3) и 40°C (2, 4)

Плотности тока коррозии цинковых покрытий, пассивированных в молибдатных растворах, не давали закономерных зависимостей от времени обработки. Можно только отметить, что пассивированные в молибдатных растворах цинковые покрытия показывали меньшие плотности токи коррозии в 3% растворе $NaCl$ по сравнению с непассивированными. Для цинковых покрытий пассивированных в ванадатных растворах, коррозионная стойкость по результатам электрохимического метода значительно повышается с увеличением времени пассивации от 60 до 300 с, концентрации Na_3VO_4 в растворе и температуры обработки (рис. 2). Увеличение времени пассивации с 300 до

600 с практически не изменяет коррозионную стойкость пассивированных цинковых покрытий.

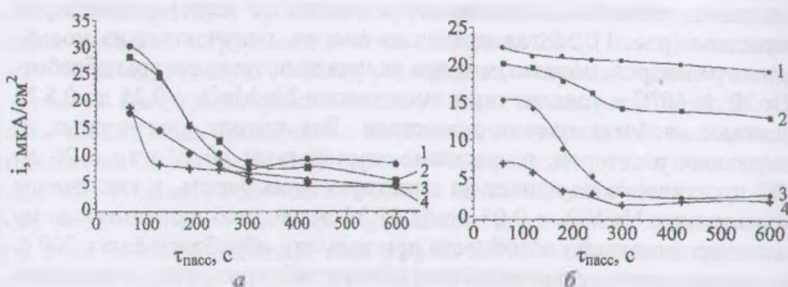


Рисунок 2 – Временные зависимости тока коррозии пассивированных цинковых покрытий, полученных из (а) щелочного и (б) аммиакатно-хлоридного электролитов в 3 % растворе NaCl. Пассивация в растворе при концентрации Na_3VO_4 0,03 (1, 2) и 0,045 моль/дм³ (3, 4). Температура раствора 20 (1, 3) и 40 °С (2, 4)

Время появления первых очагов белой коррозии цинка в камере солевого тумана, составляло 12 ч в случае получения конверсионных покрытий в течение 240 с в 0,25 М растворе Na_2MoO_4 при 20°C, а при пассивации в растворе 0,5 М Na_2MoO_4 при тех же условиях – 15 ч. Ресурсные испытания в камере солевого тумана пассивных пленок, полученных из ванадатных растворов, показали, что образцы цинкового покрытия, полученные из щелочного электролита цинкования и пассивированные в растворе 0,03 М Na_3VO_4 при 20 °С в течение 240 с, выдерживают 15 ч до появления первых очагов белой коррозии цинка, а при пассивации в растворе 0,045 М Na_3VO_4 при тех же условиях – 19,5 ч. В то время как цинковые покрытия, полученные из аммиакатно-хлоридного электролита при тех же условиях пассивации, выдержали 13 и 16 часов, соответственно.

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что ванадаты и молибдаты могут быть использованы как для химической пассивации цинка, так и в качестве растворимых ингибиторов коррозии цинковых покрытий и горячеоцинкованного стального оборудования.