

А.В. Тарасевич, Е.Ю. Полещук,
С.С. Мисюкевич, В.Г. Матыс
(БГТУ, г. Минск)

ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОКСОКАТИОНОВ ЦИРКОНИЯ

Для предохранения от коррозии поверхность оцинкованных изделий пассивируют погружением в раствор, который обеспечивает получение на поверхности тонкого конверсионного покрытия. Это покрытие придает оцинкованным изделиям также необходимые декоративные свойства. Основой большинства растворов для пассивации цинка долгое время являлись соединения шестивалентного хрома, которые включались в состав конверсионного покрытия и обеспечивали ему уникальные защитные свойства. В связи с высокой токсичностью этих соединений и запретом их использования в автомобилестроении и электронике в начале 2000-х гг. для пассивации цинка стали использовать соединения на основе трехвалентного хрома. Однако в определенных условиях трехвалентный хром может переходить в шестивалентный, поэтому задача поиска бесхромовых растворов пассивации является актуальной.

Одними из альтернатив соединениям хрома для пассивации цинка являются соединения титана и циркония [1–4]. Соединения этих элементов в виде гексафторокомплексов широко используются для предварительной обработки поверхности горячеоцинкованной стали перед покраской [5–7]. Использование данных соединений для пассивации гальванически оцинкованной стали изучено недостаточно. В частности, предлагается использовать трехкомпонентный раствор [1] содержащий: 1) оксокатионы TiO^{2+} , ZrO^{2+} или VO^{2+} ; 2) гексафторокомплексы SiF_6^{2-} , TiF_6^{2-} или ZrF_6^{2-} ; 3) окислитель H_2O_2 . При этом утверждается, что возможно получение конверсионных покрытий, выдерживающих до 160 ч в камере соляного тумана.

В данной работе получены конверсионные покрытия на гальванически оцинкованной стали из трехкомпонентных растворов подобных [1] и изучены их защитные свойства в зависимости от состава раствора и времени пассивации. Раствор пассивации состоял из 3-х компонентов: 1) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$; 2) Na_2SiF_6 ; 3) окислитель – H_2O_2 или $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Кислотность раствора доводилась до требуемой величины pH добавлением H_2SO_4 (конц) или 20%-го NaOH. Защитные свойства полученных покрытий изучены методом капли и электрохимическим

методом линейной вольтамперометрии. В методе капли показателем защитной способности покрытий являлось время (τ) полного потемнения основания капли раствора ацетата свинца на поверхности образцов. В электрохимическом методе использовалось несколько показателей: потенциал коррозии ($E_{кор}$), плотность тока коррозии ($lgi_{кор}$) и потенциал (E_i), при котором плотность анодного тока достигала $i = 3,16 \cdot 10^{-4}$ А/см² ($lgi = -3,5$). Исследования проведены с использованием дробного факторного эксперимента 2^{5-2} .

В эксперименте варьировались 5 факторов на двух уровнях (табл. 1) с матрицей планирования представленной в табл. 2.

Таблица 1 – Варьируемые факторы и их уровни

Факторы		Уровни	
условное обозначение	название	верхний (+1)	нижний (-1)
x_1	pH	4	2
x_2	тип окислителя	K ₂ S ₂ O ₈	H ₂ O ₂
x_3	C(ZrO(NO ₃) ₂), моль/л	0,01	0,004
x_4	C(Na ₂ SiF ₆), моль/л	0,05	0,01
x_5	время пассивации, с	90	30

В табл. 2 представлены усредненные значения показателей защитной способности покрытий, полученных в опытах эксперимента. Каждый опыт, соответствует составу раствора, выражаемому кодированными значениями факторов $x_1 - x_4$ и времени пассивации x_5 .

Таблица 2 – Показатели защитной способности конверсионных покрытий

№ опыта	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	τ , с	$lgi_{кор}$	$E_{кор}$, мВ	E_i , мВ
1	1	-1	-1	-1	1	18,8	-5,544	-1098	-999
2	-1	-1	-1	-1	-1	41,4	-5,333	-1112	-996
3	-1	1	-1	1	1	34,4	-5,373	-1100	-986
4	1	-1	1	1	-1	29,6	-5,367	-1097	-990
5	1	1	1	-1	1	182,2	-5,081	-1107	-940
6	-1	1	1	-1	-1	37,8	-4,329	-1067	-995
7	1	1	-1	1	-1	29,0	-5,343	-0994	-922
8	-1	-1	1	1	1	154,4	-5,999	-0953	-897

Для оценки усредненного влияния факторов на показатели защитной способности покрытий строились линейные регрессионные модели для каждого показателя. Коэффициенты модели при соответствующих факторах, называемые эффектами факторов, показывают влияние исследуемых факторов на показатели защитной способности покрытий. В табл. 3 представлены рассчитанные

значения эффектов факторов с учетом их значимости. Значимость коэффициентов определялась по критерию Стьюдента при уровне значимости 0,05. Критические значения критерия Стьюдента для показателя τ составляло 1,997 (9 параллельных опытов), а для электрохимических показателей – 2,303 (2 параллельных опыта). В табл. 3 представлены также значения критериев Стьюдента для эффектов факторов. Жирным шрифтом выделены значимые эффекты факторов.

Таблица 3 – Эффекты факторов и их значимость

Показатель	Эффекты факторов					Критерии значимости				
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
τ	-1,1	4,9	35,0	-4,1	31,5	0,7	3,0	22	2,5	20
$\lg i_{\text{кор}}$	-0,04	0,26	0,10	-0,22	-0,20	0,2	1,5	0,6	1,3	1,2
$E_{\text{кор}}$	-8	-1	10	30	1	1,3	0,2	1,6	4,7	0,2
E_i	3	5	10	17	10	0,7	1,2	2,5	4,1	2,5

Как видно из табл. 3 значимый эффект на показатель τ оказывают факторы: x_2 (тип окислителя), x_3 ($C(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2)$), x_4 ($C(\text{Na}_2\text{SiF}_6)$) и x_5 (время пассивации). Наибольший эффект оказывают концентрация $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ и время пассивации с увеличением которых показатель τ и, соответственно, защитные свойства конверсионных покрытий возрастают.

Эффекты всех факторов для плотности тока коррозии оказались незначимыми. Вероятно, это связано с тем, что определяемые из поляризационных кривых плотности тока коррозии не вполне адекватны. В области потенциалов от -1,2 до -1,1 В (хсэ) на поляризационных кривых часто проявляются максимумы тока, связанные с окислением компонентов покрытия. Процедура определения токов и потенциалов коррозии основана на предположении, что в системе протекает только две сопряженные редокс-реакции: анодное окисление цинка и катодное восстановление растворенного кислорода. Наличие дополнительных реакций не позволяет адекватно оценить плотность тока коррозии.

На потенциал коррозии значимое влияние оказывает только концентрация Na_2SiF_6 , с увеличением которой $E_{\text{кор}}$ смещается в анодную сторону, что свидетельствует о повышении защитных свойств покрытий. Влияние остальных факторов на $E_{\text{кор}}$ не значимо, что может быть связано с неадекватностью его определения из поляризационных кривых также как и в случае с плотностью тока коррозии.

Поскольку ток и потенциал коррозии оказались неадекватными для характеристики защитных свойств ввиду сложного характера

протекающих на поверхности редокс-процессов в условиях снятия поляризационных кривых, то для характеристики защитных свойств покрытий был выбран более простой показатель E_i . Его можно интерпретировать также как и $E_{кор}$: чем больше E_i , тем выше защитные свойства покрытий. Из данных табл. 3 видно, что на E_i значимое влияние оказывают три фактора x_3 ($C(\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2)$), x_4 ($C(\text{Na}_2\text{SiF}_6)$) и x_5 (время пассивации). Направление эффекта факторов x_3 и x_5 для E_i совпадает с направлением эффектов этих факторов для показателя τ . Фактор x_4 оказывает противоположное влияние на показатели E_i и τ .

Таким образом, с использованием независимых методов капли и электрохимического показано, что увеличение времени пассивации и концентрации $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ в растворе приводит к увеличению защитных свойств конверсионных покрытий на гальваническом цинке, а тип окислителя и pH раствора практически не влияют на защитные свойства. Концентрация Na_2SiF_6 в растворе оказывает значительное влияние на электрохимические показатели защитной способности покрытий, которые увеличиваются с увеличением $C(\text{Na}_2\text{SiF}_6)$. Влияние $C(\text{Na}_2\text{SiF}_6)$ на показатель метода капли τ незначительно и противоположно влиянию на электрохимические параметры.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Donsbach H., Hofmann U., Unger J. Agent for the production of anti-corrosion layers on metal surfaces: pat. US 8764916 B2. USA, 2014.
- 2 Starkbaum Z., Bedrnik L., Schwarz K., Dingwerth B. Treatment solution for producing chrome and cobalt-free black conversion coatings: pat. US 9005373 B2. USA, 2015.
- 3 Winiarski J., Masalski J., Szczygieł B. Corrosion resistance of chromium-free conversion coatings deposited on electrogalvanized steel from potassium hexafluorotitanate(IV) containing bath // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 236, No 3. P. 252–261.
- 4 Szczygieł B., Winiarski J., Tylus W. Effect of deposition time on morphology, corrosion resistance and mechanical properties of Ti-containing conversion coatings on zinc // Materials Chemistry and Physics. 2011. Vol. 129, No 3. P. 1126–1131.
- 5 Saarimaa V., Markkula A., Arstila K., Manni J., Juhanaja J. Effect of Hot Dip Galvanized Steel Surface Chemistry and Morphology on Titanium Hexafluoride Pretreatment // Advances in Materials Physics and Chemistry. 2017. Vol. 7, No 2. P. 28–41.