

БЕСХРОМОВАЯ ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ СИЛЕРОМ

Важнейшей операцией в технологии гальванического цинкования является финишная операция пассивации. В результате этой операции на поверхности цинка формируются конверсионные покрытия, представляющие собой тонкие оксидно-солевые пленки, значительно повышающие коррозионную стойкость цинковых покрытий, придающие им требуемые декоративные свойства и обеспечивающие сохранность декоративного вида в течение начального периода эксплуатации изделий. Для пассивации долгое время использовались хроматы, а в настоящее время используются композиции на основе соединений Cr (III), вследствие высокой экологической опасности хроматов. В определенных условиях соединения Cr (III) могут окисляться до хроматов и являются потенциально опасными.

На сегодняшний день производители гальванических композиций предлагают технологии и композиции для пассивации цинка полностью не содержащие в составе соединений хрома. Однако пока такие технологии не получили широкого распространения в практике пассивации цинковых покрытий.

Основной недостаток не содержащих хроматов конверсионных покрытий на гальваническом цинке – низкая защитная способность, не обеспечивающая сохранность декоративных свойств в течение требуемого периода эксплуатации. Для повышения защитных свойств такие конверсионные покрытия дополнительно покрывают тонкими полимерными органическими покрытиями. Такую операцию в технологии еще называют пропиткой лаком, а соответствующие лаки называют силерами. Использование силеров для повышения защитных свойств бесхромовых конверсионных покрытий может обеспечить требуемые защитные свойства таких покрытий. В данной работе на гальванически оцинкованной стали получены бесхромовые конверсионные защитно-декоративные покрытия с дополнительной пропиткой «силером» и исследованы их защитные свойства.

В качестве объектов исследования использовалась листовая углеродистая сталь марки 08кп, толщиной 0,8 мм. Поверхность листа вначале обрабатывалась механически путем последовательного шлифования мелкозернистой наждачной бумагой P100, P160, P600 и P1000. Образцы для исследований вырезались в форме флажка с раз-

мерами 2×2 см. После механической подготовки поверхности образцы обезжиривались в ацетоне и промывались дистиллированной водой. Непосредственно перед цинкованием проводилась активация поверхности образцов стали погружением на 0,5 мин в раствор 10 % HCl. 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/дм².

После цинкования выполнялось осветление полученного цинкового покрытия погружением образцов в раствор HNO₃ (10 г/л) на 3–5 с. Сразу же после осветления проводилась пассивация цинкового покрытия в исследуемых растворах пассивации. После каждой операции (активации, цинкования, осветления, пассивации) образцы промывались ~1 мин в проточной водопроводной воде и затем ополаскивались в дистиллированной воде в течение ~15-20 с.

Получение конверсионного покрытия проводилось при комнатной температуре (18–25°C) погружением образцов в раствор пассивации. Растворы для получения пассивных покрытий имели сложный состав, содержащий три компонента. Одним из компонентов являлось соединение, дающее в растворе оксокатионы переходных металлов, в частности сульфаты оксокатионов Ti и Zr с очень малой концентрацией от 0,14 до 0,2 % по массе, что соответствует молярной концентрации от 0,008 до 0,012 моль/л. Другим компонентом раствора пассивации является соединение, дающее в растворе фторидные комплексные ионы. Содержание этого компонента составляло 0,75 % по массе, чему соответствует молярная концентрация 0,05 моль/л. Мы использовали в качестве такого соединения гексафторосиликат натрия (NH₄)₂SiF₆. Третьим компонентом раствора пассивации являлся окислитель, мы использовали в качестве окислителя пероксодисульфат калия K₂S₂O₈ с молярной концентрацией от 0,05 до 0,07 моль/л. Кислотность раствора варьировалась в пределах от 3,5 до 4,5 единиц pH. Время осаждения покрытия составляло 90 с.

Для повышения защитных свойств конверсионных покрытий проводилась их дополнительная обработка силером. В качестве «силера» использован коммерческий продукт Corrosil plus 301W (Atotech) предоставленный ООО «Химметалтрейд» (Беларусь, г. Минск). Обработка силером проводилась сразу же после нанесения конверсионного покрытия путем окунания образцов в раствор силера с содержанием концентрата 180 мл/л в течение 30 сек. После чего образцы выдерживались над раствором силера в течение 2 мин для полного стекания

его раствора с поверхности. Затем проводилась сушка образцов при температуре 80-90 °С в муфельной печи в течение 15 мин. Во время сушки происходит испарение растворителя и полимеризация силера с образованием прозрачной тонкой пленки на поверхности образцов.

Получаемые покрытия являются бесцветными с небольшим голубоватым оттенком в случае использования пассивации из растворов оксокатионов циркония и титана. Покрытия без пассивации имели цвет гальванического цинка (серебристый с небольшим матовым оттенком). Все полученные покрытия были равномерными с хорошими декоративными свойствами. В целом декоративные свойства (блеск) покрытий без пассивации (рисунок *а*) немного хуже, чем покрытия с пассивацией (рисунок *б*).

Для сравнения защитных свойств покрытий были также получены желтые конверсионные покрытия из раствора шестивалентного хрома без использования силеров: раствор 200 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 10 г/л H_2SO_4 , время обработки – 20 с. Также для оценки эффективности бесхромовой пассивации гальванического цинка соединениями оксокатионов титана и циркония были получены покрытия без пассивации, но с обработкой силером.

Защитные свойства полученных покрытий определялись электрохимическим методом вольтамперометрии и испытаниями в камере солевого тумана.

Испытания в камере соляного тумана проводились в 2 этапа: сперва были проведены ускоренные коррозионные испытания длительностью 6 ч для определения примерного уровня защитной способности тестируемых конверсионных покрытий. Степень коррозионных поражений поверхности образцов после испытаний в камере солевого тумана определялась путем обработки изображений поверхности, полученных с помощью планшетного сканера. На слайде представлены данные степени (доли) коррозионных поражений поверхности. Можно отметить, что защитные свойства цирконийсодержащих бесхромовых конверсионных покрытий с дополнительной обработкой силером сравнимы с защитными свойствами хроматных конверсионных покрытий. Титансодержащие покрытия продемонстрировали гораздо более низкий уровень защитной способности.

На втором этапе испытаний в камере соляного тумана проводились ресурсные испытания цирконийсодержащих конверсионных покрытий с дополнительной обработкой силером, общее время испытаний составило 240 ч. Для изучения влияния состава раствора на защитные свойства получаемых покрытий использовался полный факторный эксперимент 2^3 . Состав раствора пассивации варьировался по 3-м фак-

торам: x_1 – концентрации $ZrO(NO_3)_2$, x_2 – концентрации $K_2S_2O_8$, x_3 – pH раствора. Уровни варьирования факторов и план эксперимента, а также результаты определения степени коррозионных поражений поверхности ($\theta_{кор}$), представлены на слайде. Для оценки значимости получаемых эффектов факторов из каждого раствора было получено по 2 образца. На рисунке представлена диаграмма, показывающая степень коррозионных поражений поверхности в зависимости от номера раствора.

Количественная оценка степени коррозионных поражений по фотографиям затруднена и была проведена только для образцов, полученных из раствора № 5. Зависимость степени коррозионных поражений поверхности от времени в камере солевого тумана для образцов №5 представлена на рисунке.

Как можно видеть из графика, время выдержки образца в камере солевого тумана до появления «белой коррозии» составляет приблизительно 70 ч.

Результаты исследования защитных свойств покрытий методом вольтамперометрии представлены на слайде. Наименьшее значение токов на катодных ветвях поляризационных кривых отмечалось на образцах с цирконийсодержащими конверсионными покрытиями дополнительно обработанных силером, в то время как самые большие токи наблюдались также на образцах с цирконийсодержащими покрытиями, но уже без дополнительной обработки силером. Низкие значения токов указывают на то, что силер изолирует или блокирует поверхность от раствора. Вместе с тем следует отметить, что в данном случае эффект силера усилен именно наличием конверсионного цирконийсодержащего покрытия. В отсутствие такого покрытия ток на катодных участках кривых примерно на порядок выше (кривая 3).

Плотности токов коррозии, определенные из поляризационных кривых представлены в таблице. Видно, что самый малый ток коррозии и самый большой потенциал коррозии у образцов с цирконийсодержащими конверсионными покрытиями дополнительно обработанных силером. Напротив, образцы с такими же конверсионными покрытиями, но без силера, проявляют самые большие токи коррозии и самые низкие потенциалы коррозии.

Таким образом, в результате исследований установлено:

- 1) защитные свойства полимерных покрытий силером Corrosil plus 301W без использования предварительной пассивации очень низкие;
- 2) титансодержащие конверсионные покрытия обладают сравнительно слабой защитной способностью, причём дополнительная об-

работка силером не приводит к повышению защитной способности покрытий;

3) защитные свойства цирконийсодержащих конверсионных покрытий с дополнительной обработкой силером приближаются к защитным свойствам хромитных конверсионных покрытий.

4) Время выдержки в камере солевого тумана цирконийсодержащих конверсионных покрытий до появления белой коррозии достигало 70 ч для лучших образцов

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований республики Беларусь «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении» (№ гос. регистрации 20192457)

ЛИТЕРАТУРА

1. Пассивация гальванически оцинкованной стали в растворах, содержащих оксокатионы циркония / В. Г. Матыс, А. В. Тарасевич, Е. Ю. Полещук [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2020. – Т. 229., № 1 – С. 34–46.

2. Влияние длительности осаждения и состава раствора на защитные свойства Ti-содержащих конверсионных покрытий на цинке / В. Г. Матыс, А. В. Тарасевич, Е. Ю. Полещук [и др.] // Свиридовские чтения: сб. ст. – Минск: Изд. центр БГУ, 2019. – Вып. 15. – С. 95–106.

3. Пассивация гальванических цинковых покрытий с использованием оксокатионов циркония / А. В. Тарасевич, Е. Ю. Полещук, С. С. Мисюкевич [и др.] // материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2020», Минск, 9-10 января, 2020 г. [Электронный ресурс]. – Минск, 2020. – С. 637–640.

4. Тарасевич А. В. Бесхромовая пассивация цинковых покрытий в растворах, содержащих оксокатионы циркония / В. Г. Матыс, В. А. Ашуйко, А. В. Тарасевич // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: материалы VI Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, посвящённая памяти члена-корреспондента НАН Беларуси С.С. Песецкого, 9–11 ноября 2020 г., [г. Гомель]: тезисы докладов – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2020. – С. 49–50.