

ЧЕРНЫЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Черные пассивирующие конверсионные покрытия на цинковых поверхностях используются в ряде отраслей в качестве защитно-декоративных покрытий (мебельной фурнитуры, метизов, панелей и оснастки приборов и др.), а также в качестве светопоглощающих покрытий в гелиотехнике (в коллекторах, преобразующих световую энергию в тепловую, и в др. оптических приборах). Для получения таких покрытий используются конвертирующие растворы на основе соединений шестивалентного хрома, в которых формируются хроматные пленки, обладающие высокой защитной способностью и способностью к «самозалечиванию» при механических нарушениях пленки [1]. Критичными недостатками растворов хроматирования, в т.ч. и черного хроматирования, являются их высокая агрессивность и токсичность. Использование растворов и покрытий, содержащих соединения Cr^{6+} , с 2000 года ограничено нормативными документами в ряде стран Европы, Азии и Америки, а также в Российской Федерации [2].

Экологически безопасной заменой хроматной пассивации цинка может быть пассивация в молибдатсодержащих растворах, поскольку молибдат-ионы, как известно, также, как и хромат-ионы, ингибируют процессы коррозии [3]. Имеющиеся в литературе немногочисленные сведения об импортных технологиях нанесения молибденсодержащих конверсионных покрытий содержат ноу-хау, препятствующие их воспроизведению, отечественные публикации или патенты на эту тему в научно-технической литературе и в интернет-ресурсах отсутствуют.

С учетом изложенного, настоящее исследование посвящено разработке малотоксичного процесса черного пассивирования поверхности цинка, не уступающего импортным аналогам по защитным и оптическим характеристикам, в растворах на основе соединений молибдена.

Известно, что растворы для получения черных молибденсодержащих покрытий должны содержать в своем составе парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ и ацетат натрия CH_3COONa [4]. Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций данных компонентов, в которой возможно получение черных покрытий, соответствующих баллу 10 по десятибалльной цветовой шкале (рис. 1).

Следует отметить, однако, что формирующиеся покрытия, в том числе и в выделенной области концентраций компонентов, характеризовались недостаточно высокой адгезией, вследствие чего покрытия мазились – оставляли следы на руках. С целью устранения этого недостатка в раствор было введено небольшое количество ионов никеля, которые, как известно, оказывают благотворное влияние на адгезию конверсионных покрытий (фосфатирование и др.) [5]. Оказалось, что в присутствии в растворе 0,22-1,12 г/л ионов никеля (в виде NiSO₄·6H₂O) формирующиеся в них покрытия перестают мазаться, и при этом не нарушается их глубокий черный цвет.

		Концентрация (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ , г/л					
		10	12	14	16	18	20
Концентрация CH ₃ COONa, г/л	10	8	8	10	10	10	10
	12	8	8	10	10	10	10
	14	8	8	8	10	10	10
	16	8	8	8	10	10	10
	18	8	8	8	8	10	10
	20	8	8	8	8	8	8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Характеристика цвета, баллы									

Рисунок 1. – Зависимость внешнего вида покрытий от концентрации (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и CH₃COONa

Установлено, что качественные покрытия глубокого черного цвета формируются при температурах 45-85°С и рН 4,8-5,2 единиц.

Цвет покрытий изменяется от радужного до черного в зависимости от продолжительности их формирования, покрытия глубокого черного цвета формируются при длительности процесса не менее 5 мин. Спектральные исследования показали, что с увеличением продолжительности процесса содержание оксида молибдена (V) возрастает, оксида молибдена (VI) снижается, а содержание оксида молибдена (IV) остается практически неизменным.

Коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что время до появления первых очагов коррозии цинка с черными молибденсодержащими покрытиями составляет 65 ч, а с черными хроматными покрытиями несколько выше – 72 часа.

Разработан технологический процесс пассивации цинковых поверхностей в растворе, содержащем в г/л: 14-20 (NH₄)₆Mo₇O₂₄;

10-18 CH_3COONa ; 1-5 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, позволяющем формировать при $t = 45-85^\circ\text{C}$ и $\tau = 7-10$ мин черные молибденсодержащие покрытия, сопоставимые по защитным и оптическим характеристикам с черными хроматными покрытиями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-027.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дингверт Б. Чёрное хромирование цинка и его сплавов с последующей финишной обработкой в пассивационном растворе на основе трехвалентного хрома // 2009. Т. 17. № 1. С. 38-48.
2. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 года «End-of-life-vehicles», Official Journal of the European Communities L269. С. 34-43.
3. J.A. Wharton, D.H. Ross, G.M. Treacy, et al., An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings, J. Appl. Electrochem. 33 (2003). P. 553-561.
4. Meshalkin V.P., Abrashov A.A., Vagramyan T.A., Grigoryan N.S., Utochkina D.S. Development of Composition and Investigation of Properties of a New, Environmentally Friendly Molybdenum-Containing Decorative Protective Conversion Coating on Zinc-Plated Surfaces. // Doklady Chemistry. 2018. Vol. 480. No. 5. P. 555-558.
5. Abrashov A., Grigoryan N., Vagramyan T., Asnis N. On the Mechanism of Formation of Conversion Titanium-Containing Coatings // Coatings. 2020. Vol. 10. No 4. 328. P. 1-11.