

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТА АММОНИЯ

Конверсионные покрытия на цинке широко используются в качестве защитно-декоративных покрытий гальванически оцинкованных изделий. В технологии гальванического цинкования получение этих покрытий производится на одной из заключительных операций, называемой пассивацией. Долгое время для пассивации использовались растворы, содержащие оксид хрома (VI) в высокой концентрации, а операцию пассивации называли хроматирование. Вследствие высокой токсичности соединений хрома (VI) и запрета на их содержание в покрытиях продукции машиностроения и электроники, введенного в странах ЕС, США и Японии, пассивацию в настоящее время производят из сравнительно разбавленных растворов содержащих соединения хрома (III), а операцию называют хромитирование.

Основное назначение конверсионных покрытий на цинке – защита от коррозии при сохранении декоративных свойств. Количественно эта способность характеризуется временем выдержки пассивированных изделий в камере солевого тумана при определенных стандартных условиях до появления «белой» коррозии. Наилучшими защитными свойствами обладают хроматные покрытия, обладающие свойством «самозалечивания» – восстановления пассивного состояния поверхности при небольших механических повреждениях пассивной пленки. Это свойство обусловлено наличием в составе пленки соединений хрома (VI) и воды. Хроматные пленки толщиной от 1 мкм могут выдерживать более 400 ч в камере солевого тумана до «белой» коррозии. Хромитные покрытия не обладают свойством самозалечивания и в целом защитные свойства их ниже. Однако при использовании дополнительных операций нанесения уплотняющих тонких пленок из растворов, содержащих так называемые «силеры» – полимерные органические или неорганические соединения – покрытия могут выдерживать также около 400 ч до «белой» коррозии в камере солевого тумана.

В связи с ужесточающимися требованиями по содержанию токсичных веществ в покрытиях изделий машиностроения и электроники актуальной является разработка конверсионных

покрытий на оцинкованной стали, не содержащих в составе соединений хрома, что и послужило целью данной работы. Ванадаты широко изучались в качестве эффективных ингибиторов коррозии алюминия и его сплавов [1]. Для цинка эффективность защитного действия ванадатов не вполне подтверждена [2–6].

В данной работе конверсионные покрытия на гальванически оцинкованной стали получены из разбавленных растворов, содержащих NH_4VO_3 и NaH_2PO_4 . Зависимость от состава раствора защитных свойств получаемых покрытий на гальванически оцинкованной стали изучена с использованием полного факторного эксперимента (ПФЭ) 2^3 . В качестве варьируемых факторов выбраны: концентрации NH_4VO_3 (x_1) и NaH_2PO_4 (x_2) и pH раствора (x_3). Кислотность раствора до требуемой величины pH доводилась H_3PO_4 (конц). Исследуемые факторы и уровни их варьирования представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Исследуемые факторы и их уровни в ПФЭ 2^3 .

| Уровни факторов | Факторы | | |
|-----------------|---|--|-------------------|
| | $x_1 - \text{C}(\text{NH}_4\text{VO}_3)$, моль/л | $x_2 - \text{C}(\text{NaH}_2\text{PO}_4)$, моль/л | $x_3 - \text{pH}$ |
| –1 | 0,01 | 0,03 | 2 |
| +1 | 0,03 | 0,09 | 4 |

Конверсионные покрытия получали на оцинкованной стали 08 пс сразу же после цинкования. Последовательность операций: обезжиривание (ацетон техн., протирка); активация (10 % HCl , 30 с); цинкование (65 г/л ZnCl_2 + 180 г/л NH_4Cl + 50 мл/л Zylite 290 CA + 1 мл/л Zylite 290 Mix, 16 мин (9 мкм), 2 А/дм²); осветление (10 г/л HNO_3 , 10 с); пассивация (60 с); сушка (обдув воздухом, 40-50°C, 1 мин). Все операции проводились при комнатной температуре (25°C). После каждой операции (кроме сушки) образцы промывались проточной водопроводной водой 1 мин и ополаскивались дистиллированной водой.

Защитные свойства покрытий определялись методом капли и электрохимическим методом поляризационных кривых. В методе капли измерялось время (τ) полного потемнения основания капли раствора 50 г/л $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, наносимого на поверхность образца. Методом поляризационных кривых определялись плотности тока ($i_{\text{кор}}$) и потенциалы ($E_{\text{кор}}$) коррозии образцов в 3 % NaCl . Поляризационные кривые снимались в трехэлектродной ячейке в потенциодинамическом режиме (1 мВ/с) в диапазоне потенциалов от –1,3 до –0,9 В (нхсэ). Результаты определения показателей защитных свойств покрытий вместе с планом ПФЭ 2^3 представлены в табл. 2.

Для оценки воспроизводимости результатов для каждого из 8-ми опытов (составов раствора пассивации) было получено по 2 образца. Время τ в методе капли усреднялось по результатам 10-ти измерений (наносилось по 5 капель на поверхность каждого из двух образцов). Потенциалы и плотности тока усреднялись по результатам двух измерений поляризационных кривых на поверхности двух образцов.

Таблица 2 – Матрица планирования ПФЭ 2^3 с показателями защитной способности покрытий.

| № опыта | Факторы | | | Показатели защитной способности | | |
|---------|---------|-------|-------|---------------------------------|------------------------------------|---------------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | τ , с | $\lg i_{кор}$ (А/см ²) | $E_{кор}$, В |
| 1 | -1 | -1 | -1 | 37,7 | -5,94 | -1,12 |
| 2 | +1 | -1 | -1 | 9,9 | -5,60 | -1,04 |
| 3 | -1 | +1 | -1 | 19,5 | -5,68 | -0,99 |
| 4 | +1 | +1 | -1 | 18,7 | -5,78 | -1,04 |
| 5 | -1 | -1 | +1 | 19,5 | -5,57 | -1,02 |
| 6 | +1 | -1 | +1 | 5,7 | -4,76 | -1,01 |
| 7 | -1 | +1 | +1 | 12,2 | -5,24 | -1,10 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | 17,0 | -5,59 | -1,01 |

После обработки зависимости τ от исследуемых факторов на основе линейной модели с учетом взаимного влияния факторов и исключения незначимых (при 10 %-ном уровне значимости) коэффициентов получено следующее уравнение, связывающее τ и факторы:

$$\tau = 17,5 - 4,7x_1 - 3,9x_3 + 5,7x_1x_2.$$

В данном уравнении факторы представлены в условной кодированной (± 1) шкале. Случайная погрешность коэффициентов составляет примерно 2,9 (при уровне значимости 0,1). Из данного уравнения можно заключить, что τ линейно зависит от pH раствора: с уменьшением pH раствора с 4 до 2 время τ в среднем увеличивается на 7,8 с. Зависимость τ от концентрации NH_4VO_3 (x_1) и NaH_2PO_4 (x_2) нелинейная. Наилучшие защитные свойства покрытий отмечались в растворе с нижними уровнями факторов.

Аналогичное уравнение для плотности тока коррозии имеет вид:

$$\lg i_{кор} = -5,52 + 0,23x_3 - 0,20x_1x_2.$$

Случайная погрешность коэффициентов составляет примерно 0,11 при уровне значимости 0,1. Из анализа этого уравнения можно заключить что с уменьшением pH раствора ток коррозии уменьшается, а защитные свойства увеличиваются. Также влияние

концентрации NH_4VO_3 (x_1) и NaH_2PO_4 (x_2) но ток коррозии нелинейно и характер влияния на защитные свойства аналогичен данным для τ .

Коэффициенты линейного уравнения, учитывающего эффекты взаимодействия факторов, в случае потенциала коррозии оказались все незначимы при уровне значимости 0,1. Потенциал коррозии в данном случае не может считаться адекватным показателем защитных свойств конверсионных покрытий получаемых на оцинкованной стали, что может быть связано со сложным характером процессов протекающих на поверхности при снятии поляризационных кривых. В частности, кроме основных реакций, составляющих коррозионный процесс – растворения цинка и восстановления кислорода – возможно протекание редокс-процессов с участием ванадатов, входящих в состав конверсионного покрытия.

По результатам определения защитных свойств покрытий с использованием двух независимых методом установлено:

– при уменьшении pH раствора с 4 до 2 защитные свойства получаемых конверсионных покрытий повышаются;

– влияние концентрации NH_4VO_3 (x_1) и NaH_2PO_4 (x_2) на показатели защитных свойств нелинейно;

– покрытия с наилучшими защитными свойствами получены из раствора состава: 0,01 М NH_4VO_3 + 0,03 М NaH_2PO_4 при pH 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Iannuzzi, M. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates / M. Iannuzzi, T. Young, G. S. Frankel // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2006. – Vol. 153, № 12. – P. B533–B541.
2. Вейсага, Г. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в ванадатном растворе пассивации с добавками ионов Zn^{2+} и Fe^{2+} / Вейсага Г. [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. – 2018. – Т. 205, № 1. – С. 104–113.
3. Akulich, N.E. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc / N. E. Akulich, I. M. Zharskii, N. P. Ivanova // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2017. – Vol. 53, № 3. – P. 503–510.
4. Zou, Z. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates / Z. Zou [et al] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509, № 2. – P. 503–507.
5. Nazarov, A., Protective Action of Vanadate at Defected Areas of Organic Coatings on Zinc / A. Nazarov [et al] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152, № 7. – P. B220.
6. Hurley, B.L. Corrosion Inhibition of Zinc by Aqueous Vanadate Species / B. L. Hurley, K. D. Ralston, R. G. Buchheit // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161, № 10. – P. 471–475.