

УДК 669.1, 546.47

Акулич Н.Е., Жарский И.М., Иванова Н.П.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С БЕСХРОМОВОЙ ПАССИВАЦИЕЙ

Белорусский государственный технологический университет, Минск

Защита изделий от атмосферной коррозии с помощью цинковых покрытий широко применяется в машиностроении и других отраслях промышленности. С целью увеличения срока службы и коррозионной стойкости, улучшения и сохранения внешнего вида оцинкованных изделий цинковые покрытия сразу после нанесения подвергают пассивированию, в результате которого на его поверхности образуются конверсионные пленки оксидно-солевой природы.

Главной проблемой традиционно используемых пассивационных растворов является наличие солей шестивалентного хрома, которые являются канцерогенными веществами, запрещенными к использованию странами ЕС [1]. Предлагаемые хромитные пленки, получаемые из растворов на основе солей трехвалентного хрома, значительно уступают хроматным по своей коррозионной стойкости.

В связи с все более строгими экологическими требованиями, предъявляемыми к используемым материалам и химическим технологиям, во всем мире ведется разработка новых видов и составов пассивационных растворов [2–4].

Целью работы является разработка растворов пассивации на основе молибдатов натрия и исследование защитной способности и коррозионной стойкости полученных конверсионных пленок на цинковых покрытиях, осажденных из цинкатного и аммиакатно-хлоридного электролитов.

Методика эксперимента. Электросаждение цинка на углеродистую сталь проводили при плотности тока 0,5–3 А/дм² при комнатной температуре с использованием электролитов: аммиакатно-хлоридного составом 80 г/дм³ ZnCl₂, 205 г/дм³ NH₄Cl, добавок ЛГ-50А и ЛГ-50Б в количествах 40 и 0,85 см³/дм³ соответственно рН 5 и цинкатного составом 100 г/дм³ NaOH, 10 г/дм³ ZnO, Цинкамин 02–10 см³/дм³, Очиститель (ДС-ЦО) 5 см³/дм³, рН 12. Образцы углеродистой стали 08кпразмером 2×2 см предварительно обезжировали в щелочном растворе состава 10 г/дм³ NaOH, 20 г/дм³ Na₂PO₄·12H₂O, 20 г/дм³ Na₂CO₃; затем активировали в растворе H₂SO₄ 50 г/дм³.

Для создания пассивной пленки на поверхности свежесаженного цинка, образцы погружали в раствор с концентрацией Na₂MoO₄ 0,25 моль/дм³. Кислотность раствора доводили до значения 3 путем добавления концентрированной ортофосфорной кислоты. Время химической пассивации составляло 1, 2, 3, 4, 5, 7 и 10 мин, температура растворов 40 °С.

Защитные свойства пассивных пленок на цинковом покрытии оценивали методом капли с использованием раствора уксуснокислого свинца 50 г/дм^3 (ГОСТ 9.302–88) и определением времени до появления в основании капли черного пятна контактно выделившегося свинца.

Коррозионную стойкость пассивных пленок оценивали электрохимическим способом путем снятия поляризационных кривых. После погружения образца в 3% раствор NaCl определяли величину равновесного потенциала в течение 5–10 мин. Снятие катодных и анодных поляризационных кривых, отражающих поведение рабочих электродов из углеродистой стали 08кп с нанесенными цинковыми покрытиями и пассивными пленками проводили на потенциостате ISP-PRO в комплекте с компьютером в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Ток коррозии комбинированного покрытия цинк – пассивная пленка в 3% растворе NaCl определяли путем пересечения тафелевских участков катодных и анодных поляризационных кривых, которые при необходимости экстраполировали [5].

Ресурсные испытания пассивированных цинковых покрытий с определением времени до появления первых очагов белой коррозии цинка проводили в камере солевого тумана ASCOTT S120iS с использованием 5% раствора NaCl.

Результаты исследований. В интервале плотностей тока $1\text{--}3 \text{ А/дм}^2$ выход по току цинка из аммиакатно-хлоридного электролита находится в пределах 94–98%, для цинкатного электролита с увеличением плотности тока с $0,5 \text{ А/дм}^2$ до 3 А/дм^2 выход по току уменьшается с 96 до 54% (рис. 1). Для последующих исследований для осаждения цинковых покрытий была выбрана плотность тока 2 А/дм^2 , обеспечивающая высокую скорость осаждения и красивый внешний вид.

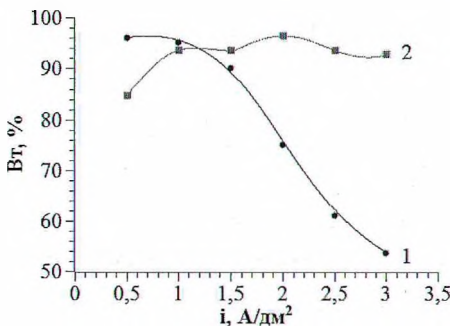


Рис 1 – Зависимость выхода по току от плотности тока для электролита цинкования:
1 – цинкатного; 2 – аммиакатно-хлоридного электролитов.

После выдержки в растворе молибдата натрия на цинковых покрытиях образуется пленка золотистого цвета. Защитные свойства пассивной пленки на

цинковых покрытиях считаются удовлетворительными, если появление сплошного темного пятна восстановления свинца происходит через 60 сек. Из экспериментальных данных видно (рис. 2), что защитные свойства пассивной пленки удовлетворительны для молибденовой пассивации из 0,25 М раствора при времени пассивации более 2 мин для аммиакатно-хлоридного электролита (кривая 1) и 3 мин для цинкатного электролита цинкования (кривая 2).

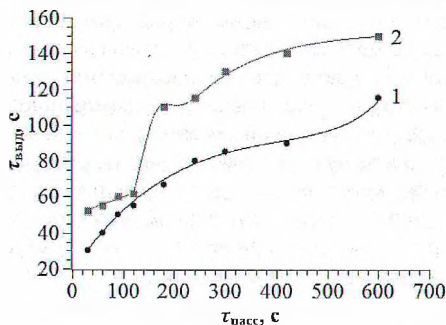


Рис 2 – Защитные свойства пассивных пленок, полученных из раствора Na_2MoO_4 при концентрации 0,25 моль/дм³, $T=40^\circ\text{C}$, на цинковом покрытии, полученном из: 1 – цинкатного электролита; 2 – аммиакатно-хлоридного электролита.

На рисунке 3 представлены поляризационные кривые, отражающие поведение рабочих электродов из углеродистой стали 08кп с нанесенными цинковыми покрытиями и пассивными пленками в 3% растворе NaCl.

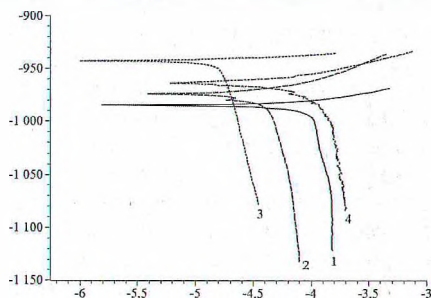


Рис 3 – Поляризационные кривые в 3% растворе NaCl, отражающие поведение электродов из углеродистой стали 08кп с нанесенными цинковыми (1, 2) покрытиями и пассивными пленками, полученными в растворе Na_2MoO_4 с концентрацией 0,25 моль/дм³ при 40°C в течение 4 мин (3, 4) осажденными из аммиакатно-хлоридного электролита (1, 3) и цинкатного электролита (2, 4).

Токи коррозии для цинковых покрытия без пассивации, полученных из аммиакатно-хлоридного и цинкатного электролитов, составляют 23,4 и 33,1 мкА/см² соответственно. С пассивной пленкой, полученной в растворе

молибдата натрия с концентрацией $0,25 \text{ моль/дм}^3$ при температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 мин, плотность тока коррозии составляет $7,94$ и $4,52 \text{ мкА/см}^2$ соответственно.

Ресурсные испытания в камере солевого тумана показали, что образцы цинковых покрытий, полученных из аммиакатно-хлоридного электролита, с последующей пассивацией в растворе $0,25 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 240 с, выдерживают 12 ч до появления первых очагов белой коррозии цинка, а при пассивации цинковых покрытий, полученных из цинкатного электролита цинкования при тех же условиях пассивации – 14 ч. Непассивированное цинковое покрытие выдержало в камере солевого тумана $0,17$ ч до появления первых очагов белой коррозии.

Таким образом, цинковые покрытия, осажденные из цинкатного электролита, обладают более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с покрытиями, полученными из аммиакатно-хлоридного электролита. Молибденовая пассивация увеличивает коррозионную стойкость пассивированного цинкового покрытия, полученного в аммиакатно-хлоридном электролите в $5,8$ раз, и в $7,3$ раза – полученного в цинкатном электролите.

Литературные источники:

1 P. L. Hagans and C. M. Haas, "ASM Handbook," Surface Engineering, ASM International, Vol. 5, 1994.

2 R. Berger, U. Bexell, T.M. Grehk and S.E. Hörnström, "A Comparative Study of the Corrosion Protective Properties of Chromium and Chromium Free Passivation Methods," Surface and Coatings Technology, Vol. 202, No. 2, 2007, pp. 391-397.

3 M.F. Montemor, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira and C.B. Breslin, "Composition and Corrosion Behavior of Galvanized Steel Treated with Rare-Earth Salts: The Effect of the Cation," Progress in Organic Coatings, Vol. 44, No. 2, 2002, pp. 111-120.

4 Жарский, И.М. Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум / И.М. Жарский, Н.Л. Смоляг, А.А. Черник. – Минск: БГТУ, 2011. – с. 101–104.

Akulich N.E., Ivanova N.P., Zharcky I.M.

THE CORROSION RESISTANCE OF ZINC COATINGS WITH PASSIVATION FREE OF CHROMIUM

Belarusian State Technological University, Minsk

Summary

The process of chemical passivation of zinc have been deposited from ammine-chloride zincates electrolytes studied in a solution of sodium molybdate $0,25 \text{ M}$ at temperature of $20 \text{ }^\circ\text{C}$, the pH is supported 3 with phosphoric acid. The corrosion current of passivated zinc coatings have been defined by electrochemical method. The values of this corrosion current was been 5-8 times less current corrosion of zinc in 3% solution. The conversion coatings demonstrate high protective ability when exposed lead acetate (50 g/dm^3) and in the salt spray chamber using 5 % sodium chloride.