

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА НАТРИЯ И ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА, НА ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Цель работы – поиск новых экологичных бесхромовых составов растворов для пассивации гальванически оцинкованной стали.

Пассивация гальванически оцинкованной стали проводится в настоящее время в растворах на основе соединений хрома. В связи с токсичностью соединений шестивалентного хрома, а также с растущими тенденциями по снижению содержания хрома в защитно-декоративных покрытиях на гальванически оцинкованных деталях ведется поиск бесхромовых растворов пассивации цинка. Соединения молибдена, ближайшего аналога хрома, рассматривались как альтернатива хроматам [1–3]. Однако защитные свойства молибдатных покрытий на порядок ниже хроматных. Традиционно пассивацию проводят в кислых растворах. С точки зрения защиты от коррозии предпочтительнее проводить финишную обработку оцинкованных деталей в щелочных растворах. Щелочные растворы пассивации оцинкованной стали не получили распространения на практике хотя изучались [4,5]. Растворы, использованные в этих работах, содержат кремнийорганические соединения. В данной работе для пассивации цинка использовались щелочные растворы с добавлением молибдата натрия и тетраэтоксисилана. Задачами работы было изучение зависимости защитных свойств получаемых конверсионных покрытий на гальванически оцинкованной стали от условий осаждения и от состава раствора (таблица 1).

Таблица 1 – Компоненты растворов и условия пассивации оцинкованной стали.

Компонент:	Содержание компонентов раствора, моль/л				
	№1	№2	№3	№4	№5
Na ₂ MoO ₄	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Na ₃ PO ₄	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
Na ₂ SiO ₃	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Si(OC ₂ H ₅) ₄ (тетраэтоксисилан)	0,13	0,09	0,09	0,09	0,09
C ₅ H ₁₂ O (амиловый спирт)	-	-	-	0,18	0,18
pH	11,44	12	10	12	10
Условия:					
Температура пассивации, °С	20, 35, 45	20	20	20	20
Время пассивации, с	30 и 60	60	60	60	60

Гальванические цинковые покрытия наносили на образцы стали ст3 из слабокислого аммиакатного электролита цинкования с блескообразующими добавками Chemeta AC-45 при плотности тока $1,5 \text{ A/дм}^2$ в течение 15 мин (толщина покрытия – 6 мкм). Состав электролита цинкования: 120 г/л ZnCl_2 ; 190 г/л NH_4Cl ; 45 мл/л AC-45A; 4 мл/л AC-45B. Испытания защитных свойств покрытий проводились выдержкой в 3 %-ном растворе NaCl. Время выдержки составляло 7 суток. В качестве показателей коррозии использовали степень коррозии поверхности, а также содержание цинка в растворе. Содержание цинка определяли методом инверсионной вольтамперометрии. Для оценки воспроизводимости определения показателей коррозии проводилось по 2 параллельных опыта.

Изучение влияния температуры и времени пассивации на защитные свойства покрытий проводилось для образцов, получаемых в растворе № 1. После выдержки в 3 %-ном NaCl в течение 1 сут (рис.1, а) степень коррозии составляла примерно 5-10 %. Наблюдается закономерное снижение коррозии с увеличением температуры и времени пассивации (рис. 1, а). Причем влияние времени пассивации более выражено. Были рассчитаны коэффициенты линейных уравнений регрессии, связывающих степень коррозии с температурой и временем пассивации (таблица 2). Воспроизводимость определения степени коррозии низкая, что отмечается большими значениями погрешностей (рис. 1) и малыми значениями критериев значимости (таблица 2).

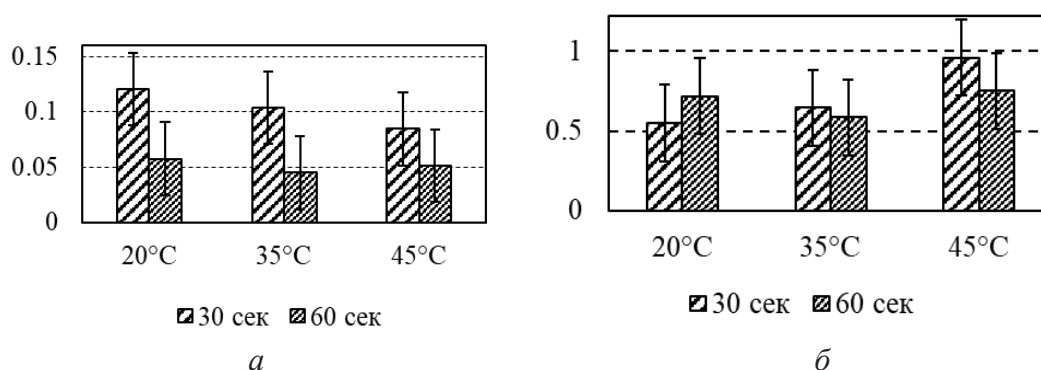


Рисунок 1 – Степень коррозионных поражений после 1 сут. (а) и 7 сут. (б) выдержки образцов в 3 %-ном NaCl

После 7 сут выдержки (рис. 1, б) степень коррозии составляла примерно 50-100 %. При этом выраженных закономерностей влияния температуры и времени пассивации на степень коррозии не наблюдается. Коэффициенты линейного уравнения регрессии имеют малые величины критериев значимости и большие допустимые уровни значимости (таблица 2).

Таблица 2 – Коэффициенты, критерии значимости и допустимые уровни значимости $\alpha_{\text{доп}}$ линейных уравнений регрессии, связывающих степень коррозии с факторами

Факторы	Показатели коррозии					
	Степень коррозии 1 сут			Степень коррозии 7 сут		
	коэф	критерий	$\alpha_{\text{доп}}$	коэф	критерий	$\alpha_{\text{доп}}$
Температура пассивации	$-8,6 \cdot 10^{-4}$	0,62	0,56	$8,1 \cdot 10^{-3}$	0,57	0,59
Время пассивации	$-1,7 \cdot 10^{-3}$	1,83	0,12	$-1,1 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,91

Средняя скорость коррозии K цинка, определенная по измерениям содержания цинка в 3 % NaCl после 7 сут выдержки, представлена на рис. 2. Аномально высокая скорость коррозии для образцов с конверсионными покрытиями, полученными при 45°C и времени пассивации 30 с может быть связана с плохо оцинкованной сталью для данных образцов. Можно отметить закономерное снижение скорости коррозии цинка при увеличении времени пассивации. Температура пассивации практически не влияет на скорость коррозии цинка.

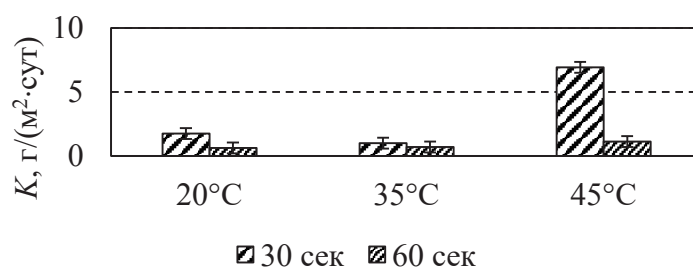


Рисунок 2 – Скорость коррозии цинка после 7 сут. выдержки в 3 %-ном NaCl

Влияние состава раствора пассивации на степень коррозии цинка показано на рис. 3. Степень коррозии поверхности после 7 сут испытаний в 3 % NaCl составляет примерно 50 – 100 %. При этом более низкая степень коррозии отмечается в растворах № 2 и № 5. Данные растворы имеют более высокое значение pH. Значит с возрастанием pH раствора пассивации защитные свойства получаемых конверсионных покрытий увеличиваются. Добавление амилового спирта в раствор пассивации практически не влияет на защитные свойства, получаемых конверсионных покрытий.

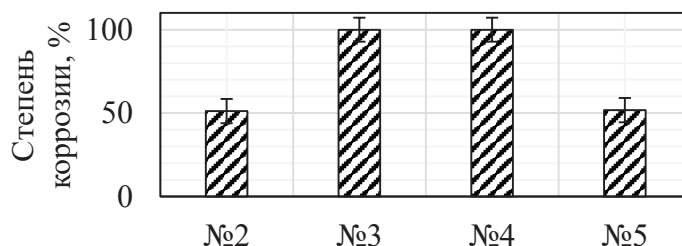


Рисунок 3 – Степень коррозионных поражений после 7 сут. выдержки образцов в 3 %-ном NaCl для покрытий, полученных в растворах №№ 2-5 (таблица 1)

Таким образом, в работе получены конверсионные покрытия на образцах оцинкованной стали из щелочных растворов, содержащих молибдат натрия и тетраэтоксисилан. Коррозионная стойкость покрытий исследована после выдержки образцов в 3 % NaCl в течение 7 суток. Показатели коррозии цинка определены по содержанию цинка в растворе после испытаний и по внешнему виду покрытий. Содержание цинка в растворе определяли методом инверсионной вольтамперометрии, степень коррозионных поражений поверхности определялась обработкой изображений поверхности образцов после испытаний. Установлено, что с увеличением времени пассивации и температуры пассивации степень коррозии закономерно уменьшается после 1 сут испытаний в 3 % NaCl. Скорость коррозии цинка, определенная по измерениям содержания цинка, уменьшается с увеличением времени пассивации и практически не зависит от температуры пассивации. Защитные свойства конверсионных покрытий возрастают с увеличением pH раствора пассивации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akulich N., Ivanova N., Zharskii I., Jönsson-Niedziółka M. *Surface and Interface Analysis*. 2018. Vol. 50, № 12–13. С. 1310–1318.
2. Wilcox G. D., Gabe D. R. *Metal Finish*. 1988. Vol. 86, № 9. – С. 71–74.
3. Tang P. T., BechNielsen G., Moller P. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1997. Vol. 75, № 4. С. 144–148.
4. Kaneko R., Matsuda T., Matsuzaki A., Oshima Y. t: pat. 9187829B2. JP, 2015. С. 11.
5. Song Y. K., Mansfeld F. *Corrosion Science*. 2006. Vol. 48, № 1. С. 154–164.