

А.В.Тарасевич, асп.; Н.Л. Коцур, студ.;
В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук;
И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТА АММОНИЯ И ТЕТРАЭТОКС ИСИЛАНА

В настоящее время на территории Беларуси и стран СНГ при пассивации цинковых покрытий используют Cr-содержащие растворы. Однако соединения шестивалентного хрома экологически-небезопасны, так как являются сильными канцерогенами, относятся к 3-му классу опасности. Поэтому разработка бесхромовой пассивации оцинкованных деталей является актуальной темой в наши дни.

В работах, связанных с разработкой альтернативных способов пассивации цинковых покрытий, сталкиваются с необходимостью увеличения защитной способности. Одним из методов повышения защитной способности конверсионных покрытий, получаемых в альтернативных бесхромовых растворах, является включение в состав модифицирующих покрытие органических соединений, в частности – кремнийорганических соединений (силанов).

В своих исследованиях в качестве альтернативы хроматным растворам мы использовали растворы на основе метаванадата аммония. Замена хрома ванадием основана на том, что ванадий по своим физико-химическим свойствам является довольно близким веществом к хрому. Но ванадийсодержащие конверсионные покрытия уступают хроматным по защитным свойствам [1], кроме того у таких покрытий отсутствует «эффект самозалечивания», характерный для хроматных покрытий. Поэтому остро стоит вопрос дополнительного увеличения защитных свойств ванадатных покрытий. В своих исследованиях мы попытались этого достичь путем внедрения в бесхромовое конверсионное покрытие на основе ванадия продуктов гидролиза тетраэтоксисилана.

Объектом исследования выступали образцы стали Ст3, размерами 15×15 мм, с отверстием диаметром Ø0,6 мм для подвески в ванну цинкования. Предварительная обработка образцов включала следующие стадии: механическая обработка наждачной бумагой различной зернистости (P100, P180, P600, P1000, P2000), обезжиривание обработкой ацетоном, травление в 10 % растворе HCl, активация в 10 % растворе H₂SO₄. Плотность тока электролиза составляла 1,5 А/дм², толщина осаждаемого цинка – 9 мкм. Цинкование проводилось гальванически, в электролите следующего состава: ZnCl₂ 120 г/л, NH₄Cl 190 г/л,

Chemeta AC-45A 45 г/л, Chemeta AC-45B 4 г/л. После цинкования образцы осветлялись в растворе HNO_3 , 10 г/л. После каждой стадии производилась промывка образцов, сразу в проточной воде, после – в дистиллированной.

В процессе эксперимента варьировались следующие параметры пассивации: температура раствора, pH, время пассивации, концентрация ТЭОС, добавление в раствор пентанола. Составы растворов пассивации представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы растворов пассивации

| Компоненты растворов | Концентрация, моль/л | | | | |
|---|----------------------|------------|------------|------------|------------|
| | Раствор №1 | Раствор №2 | Раствор №3 | Раствор №4 | Раствор №5 |
| NH_4VO_3 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 | 0,24 |
| $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 | 0,18 |
| ТЭОС | 0,13 | 0,09 | 0,09 | 0,09 | 0,09 |
| Пентанол | – | – | – | 0,18 | 0,18 |
| pH | 11,46 | 12 | 10 | 12 | 10 |

Приготовление растворов пассивации осуществлялось следующим образом. Неорганические компоненты растворяли в одном химическом стакане при перемешивании магнитной мешалкой в холодной воде. Затем добавляли ТЭОС при перемешивании. Раствор доводили в мерной колбе до необходимого объема дистиллированной водой. Затем измерялся pH раствора, раствор выдерживался при перемешивании до тех пор, пока значение pH не становилось стабильным (pH изменялся вследствие гидролиза тетраэтоксисилана, стабилизировался pH обычно в течение 15 минут после приготовления раствора). После этого, в растворах 2-5 до нужного значения pH доводился при помощи 20 % раствора гидроксида натрия или 10% раствора H_3PO_4 . Измерение pH производилась pH-метре HANNA pH211 со стеклянным электродом HANNA HI1131 при 20°C Готовый раствор пассивации имел бесцветный цвет и небольшую мутность, предположительно из-за образования золя продуктов гидролиза тетраэтоксисилана.

Защитная способность полученных покрытий изучалась при помощи коррозионных испытаний выдержкой образцов в 3 % NaCl , а для растворов 2-5 еще методом линейной вольтамперометрии.

Опыт №1. Проводилась проверка коррозионной устойчивости образцов после пассивации в растворе NaCl 3 % в течение 7 дней. Через 7 дней (168 часов) коррозионных испытаний образцы извлекались из раствора, производилась фотосъемка поверхности. Фотографии образцов обрабатывались при помощи специализированного программного обеспечения ImageJ и определялась степень коррозии, как отношение

площади образца, подвергшейся коррозии, к площади поверхности образца без коррозии. Степень коррозии образцов через 168 часов представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Степень коррозии образцов через 168 часов

| Номер образца | Степень коррозии через 168 ч, % | | Средняя степень коррозии через 168 ч, % |
|--|---------------------------------|--------|---|
| | 1 опыт | 2 опыт | |
| 1 (р-р 1, 30 сек., 20 °С) | 57,33 | 40,91 | 49,12 |
| 2 (р-р 1, 60 сек., 20 °С) | 78,02 | 55,91 | 66,97 |
| 3 (р-р 1, 30 сек., 35 °С) | 37,89 | 21,74 | 29,82 |
| 4 (р-р 1, 60 сек., 35 °С) | 30,95 | 29,5 | 24,99 |
| 5 (р-р 1, 30 сек., 45 °С) | 10,20 | 17,65 | 13,93 |
| 6 (р-р 1, 60 сек., 45 °С) | 9,20 | 10,43 | 9,82 |
| 7 (р-р 2, 60 сек., рН 12) | 78,21 | 75,38 | 76,79 |
| 8 (р-р 3, 60 сек., рН 10) | 81,27 | 82,78 | 82,03 |
| 9 (р-р 4, 60 сек., рН 12) | 95,63 | 83,33 | 89,48 |
| 10 (р-р 5, 60 сек., рН 10) | 87,28 | 70,18 | 78,73 |
| 11(K ₂ Cr ₂ O ₇ , 200 г/л) | 0,03 | 0,00 | 0,02 |
| 12 (Pasigal H) | 1,09 | 1,88 | 1,48 |

Образцы 11 и 12 завешивались для сравнения и обрабатывались при помощи растворов, уже используемых на производстве. Пассивация образца 11 производилась в растворе на основе шестивалентного хрома по ГОСТ 9.305-84 (состав: 180 г/л K₂Cr₂O₇, 10 г/л H₂SO₄). Образец 12 обрабатывался в растворе, приготовленном на основе коммерческой композиции на основе трехвалентного хрома Pasigal H, 25 мл/л. Наименьшая степень коррозии через 168 часов из исследуемых образцов наблюдалась для образца №6 – 9,82 %, а наибольшая степень коррозии для образца № 8 – 82,03 %. При этом стоит отметить, что контрольные образцы в ходе коррозионных испытаний подверглись коррозии в незначительной степени – 0,02 % площади образца 11 и 1,48 % площади образца 12. В целом можно заключить, что защитная способность пленок, образующихся в исследуемых растворах, недостаточно высокая для использования их в качестве альтернативы растворам на основе хрома.

Опыт № 2. На поверхности образцов снимались поляризационные кривые в растворе 3 % NaCl при помощи потенциостата Элинс ПИ-50-Pro. Сначала образцы выдерживались 10 минут для установления стабильного потенциала, при этом снималась зависимость $E=f(T)$. Затем снималась поляризационная кривая $\lg(i)=f(E)$ со скоростью разворота 1 мВ/с.

Посредством обработки поляризационных кривых определялись токи и потенциалы коррозии, а также потенциал пробоя пассивной пленки. Также поляризационные кривые снимались для образцов, пассивированных в стандартных растворах пассивации, используемых на производстве. Для проверки воспроизводимости результатов проводилось по 4 измерения для каждого раствора, полученные данные усреднялись. Усредненные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Электрохимические параметры коррозии

| Номер образца | $i_{корр.}, A/cm^2$ | $E_{корр.}, мВ$ | $E_{пробоя}, мВ$ |
|---|-----------------------|-----------------|------------------|
| 1 (р-р 2 60сек., рН 12) | $2,82 \times 10^{-3}$ | -840 | -775 |
| 2 (р-р 3 60сек., рН 10) | $7,94 \times 10^{-4}$ | -840 | -800 |
| 3 (р-р 4 60сек., рН 12) | $6,31 \times 10^{-4}$ | -905 | -835 |
| 4 (р-р 5 60сек., рН 10) | 1×10^{-3} | -905 | -850 |
| 5 ($K_2Cr_2O_7$ -200 г/л, H_2SO_4 -10 г/л) | 0,1176 | -1147,4 | -852,5 |
| 6 (Pasigal H, 80 мл/л) | $7,45 \times 10^{-3}$ | -1214,9 | -861,35 |

Сравнивая полученные электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов с такими параметрами для стандартной пассивации, то можно сделать вывод о том, что исследуемые конверсионные покрытия обладают большим защитным эффектом, чем покрытия на основе шестивалентного хрома. При этом следует отметить, что по результатам статистической обработки значимым не является ни один из варьируемых факторов, вследствие низкой воспроизводимости результатов. Кроме того, результаты, полученные по методу линейной вольт-амперометрии, не коррелируют с данными, полученными при помощи ресурсных испытаний в 3 % растворе NaCl.

Заключение. В ходе эксперимента изучено влияние состава растворов бесхромовой пассивации на основе метаванадата аммония и параметров процесса на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий на оцинкованной стали. Добавка тетраэтоксисилана оказывает крайне незначительное положительное влияние на защитные свойства молибдатных конверсионных покрытий на цинке. Добавка пентанола-1 не оказывает влияния на защитные свойства покрытий. При увеличении температуры защитные свойства конверсионных покрытий повышаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акулич Н.Е. Исследование конверсионных покрытий на основе ванадия на гальваническом цинке/Н.Е. Акулич, И.М. Жарский, Н.П. Иванова//Физикохимия поверхности и защита металлов. – 2017 – Т.53, № 3 – С.329–336.