

Таким образом, разработанные материалы обладают высокими термическими характеристиками и могут быть использованы для работы в условиях резких температурных перепадов.

#### **Список использованных источников**

1. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные силикатные системы: справочник / ред. Н. А. Торопов [и др.]. – Л. : Наука, 1972. – 448 с.
2. Волочко, А. Т. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы / А. Т. Волочко, К. Б. Подболотов, Е. М. Дятлова. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 385 с.

УДК 620.197.3:620.193:621.357.7

**А.Д. Скобиола, В.Г. Матыс, А.В. Тарасевич**  
Белорусский государственный технологический университет  
Минск, Беларусь

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ МОЛИБДАТСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ НА ЦИНКЕ**

*Аннотация.* Исследовано влияние содержания спирта и рН щелочного молибдатсодержащего раствора пассивации цинка на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий. Введение спирта повышает защитные свойства покрытий, а изменение рН раствора в диапазоне 10–12 не влияет на защитные свойства.

**A.D. Skobiola, V.G. Matys, A.V. Tarasevich**  
Belarusian State Technological University  
Minsk, Belarus

### **ELECTROCHEMICAL INDICATORS OF PROTECTIVE PROPERTIES OF CONVERSION COATINGS PREPARED FROM ALKALINE MOLYBDATE-CONTAINING SOLUTIONS ON ZINC**

*Abstract.* The effect of alcohol content and pH of an alkaline molybdate-containing zinc passivation solution on the protective properties of the resulting conversion coatings was investigated. The introduction of alcohol increases the

*protective properties of the coatings, and changing the pH of the solution in the range of 10–12 does not affect the protective properties.*

Цель работы – разработка экологически безопасных, не содержащих соединений хрома растворов для пассивации гальванически оцинкованной стали. Вследствие высокой экологической опасности хроматов возросла актуальность разработки бесхроматных процессов пассивации цинковых покрытий, не уступающих по характеристикам процессам хроматирования.

Конверсионные покрытия, полученные на цинке из щелочных молибдатсодержащих растворов с добавлением кремнийорганических соединений [1], могут быть альтернативой хроматным покрытиям. В состав растворов для формирования защитных конверсионных покрытий кроме молибдатов вводят также фосфаты [2] или силикаты [3], образующие нерастворимые соединения с цинком, что в итоге позволяет получать более толстые конверсионные покрытия. Ранее [4] было изучено влияние условий пассивации (температуры и длительности) на защитные свойства получаемых покрытий из щелочных растворов, содержащих молибдат, фосфат, силикат натрия и тетраэтоксисилан (ТЭОС). ТЭОС в пассивирующем растворе находился в виде эмульсии вследствие плохой растворимости в воде. Для повышения растворимости в состав раствора было предложено ввести амиловый спирт ( $C_5H_{11}OH$ ). В данной работе изучено влияние содержания амилового спирта и pH раствора на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий на гальванически оцинкованной стали.

Гальванические цинковые покрытия осаждали на образцы стали ст3 из слабокислого аммиачного 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). Пассивацию оцинкованных образцов проводили при комнатной температуре (примерно  $20^\circ\text{C}$ ). Длительность пассивации составляла 60 с. Базовый состав раствора пассивации: 60 г/л  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  + 90 г/л  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  + 50 г/л  $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$  + 20 мл/л ТЭОС.

Влияние pH раствора пассивации и добавок амилового спирта на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий изучено с помощью полного факторного эксперимента (ПФЭ)  $2^2$ . Исследуемые факторы и уровни их варьирования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Варьируемые факторы и их уровни в ПФЭ 2<sup>2</sup>

Варьируемый фактор	Уровни факторов	
	Нижний (-1)	Верхний (+1)
Водородный показатель, рН ( $x_1$ )	10	12
Содержание $C_5H_{12}O$ , $C_{спирт}$ , мл/л ( $x_2$ )	0	20

Защитные свойства покрытий определялись электрохимическим методом поляризационных кривых. Поляризационные кривые снимались в 3% растворе NaCl с помощью потенциостата IPC-Pro MF с использованием программного обеспечения IPC2000. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлорид-серебряный электрод (хсэ), а вспомогательного – платиновый. Для оценки воспроизводимости определения показателей коррозии проводилось по 4 параллельных опыта. Перед снятием поляризационной кривой образцы выдерживались 600 секунд в растворе и регистрировалась зависимость потенциала разомкнутой цепи ( $E_{р.ц.}$ ) от времени. Затем снималась поляризационная кривая со скоростью развертки 1 мВ/с от потенциала -1400 мВ (хсэ) в анодном направлении до достижения анодной плотности тока  $\sim 0,1$  мА/см<sup>2</sup>.

Из поляризационных кривых определялись токи ( $i_{кор}$ ) и потенциалы ( $E_{кор}$ ) коррозии (рис. 1). На анодных участках поляризационных кривых часто наблюдалось резкое возрастание тока при достижении некоторого потенциала, что можно связать с явлением пробоя пассивной пленки, наблюдаемым для алюминия и титана. Величина потенциала пробоя ( $E_{пробоя}$ ) также может служить показателем коррозионной стойкости покрытия.

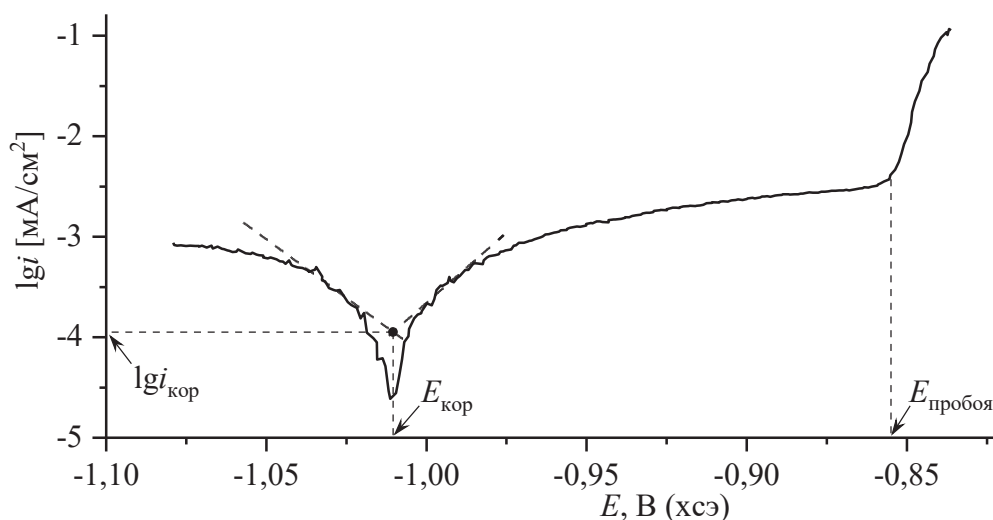


Рис. 1 – Пример поляризационной кривой в координатах  $lg i - E$

В таблице 2 представлен план ПФЭ 2<sup>2</sup> и результаты определения показателей защитной способности покрытий: логарифм плотности тока коррозии  $lgi_{кор}$ , потенциал коррозии  $E_{кор}$ , потенциал пробоя  $E_{пробоя}$  и среднее за 600 с значение потенциал разомкнутой цепи перед снятием поляризационной кривой  $E_{рц}$ .

**Таблица 2 – Обработка данных поляризационных кривых**

№ опыта	$x_1$ (рН)	$x_2$ ( $C_{спирт}$ )	$lgi_{кор}$ ( $mA/cm^2$ )	$E_{кор}$ , мВ	$E_{пробоя}$ , мВ	$E_{рц}$ , мВ
1	+1 (12)	-1 (0)	-3,46	-1012	-988	-946
2	-1 (10)	-1 (0)	-3,65	-989	-974	-936
3	+1 (12)	+1 (20)	-3,82	-1043	-867	-914
4	-1 (10)	+1 (20)	-3,25	-1136	-905	-934

Для найденных показателей коррозии были построены линейные модели вида:

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2.$$

Коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  (табл. 3) указывают на силу влияния факторов на показатели коррозии. В таблице 2 представлены средние значения показателей коррозии. Для каждого опыта в таблице 2 проводилось по 4 параллельных опыта. Разброс результатов параллельных опытов был достаточно большим, поэтому коэффициенты  $a_1$  и  $a_2$  во многих случаях оказались незначимы, т. е. их величина находится в пределах случайной погрешности. Для определения значимости коэффициентов использовались критерии значимости Стьюдента  $t$  (таблица 3), рассчитываемые на основе выборочных дисперсии показателей коррозии в параллельных опытах. Критическое значение критерия значимости, соответствующее доверительной вероятности 90% составляет 1,782. В таблице 3 представлены также допустимые уровни значимости для коэффициентов, которые оценивают вероятность значимости коэффициента или вероятность того, что данный фактор оказывает влияние на показатель коррозии.

**Таблица 3 – Коэффициенты линейной модели и критерии значимости для исследованных факторов**

Показатели коррозии	Факторы					
	$x_1$ (рН)			$x_2$ ( $C_{спирт}$ )		
	$a_1$	$t_1$	$\alpha_{доп}$	$a_2$	$t_2$	$\alpha_{доп}$
$lgi_{кор}$	-0,094	0,284	0,78	$9,9 \cdot 10^{-4}$	0,024	0,98
$E_{кор}$	17,5	0,257	0,80	-5,49	0,654	0,53
$E_{пробоя}$	6,00	0,399	0,70	<b>5,86</b>	<b>3,161</b>	<b>0,008</b>
$E_{рц}$	2,50	0,330	0,75	1,05	1,121	0,28

Как видно из таблицы 3 значимость коэффициента  $a_1$ , указывающего на силу влияния рН раствора пассивации на показатели коррозии очень низкая. Допустимый уровень значимости не менее 0,7, что соответствует максимальной доверительной вероятности в 30 % значимости данного фактора.

Значимость коэффициента  $a_2$ , характеризующего силу влияния содержания спирта на показатели коррозии, оказалась очень высокой для  $E_{\text{пробоя}}$  (доверительная вероятность более 99 %) и достаточно большой для  $E_{\text{рц}}$  (доверительная вероятность 78 %). Для показателей  $\lg i_{\text{кор}}$  и  $E_{\text{кор}}$  значимость этого коэффициента низкая, что может быть связано с несоответствием этих показателей процессу коррозии цинка. Возможно, определяемые токи и потенциалы коррозии связаны с редокс-процессами в покрытии с участием соединений молибдена разной степени окисления.

Таким образом, установлено, что рН раствора в диапазоне 10–12 не оказывает значимого влияния на защитные свойства формируемых конверсионных покрытий, а введение спирта в раствор приводит к возрастанию защитных свойств. В качестве показателей защитной способности покрытий лучше использовать  $E_{\text{пробоя}}$  и  $E_{\text{рц}}$ . Токи и потенциалы коррозии, определяемые из поляризационных кривых традиционным методом (рис. 1), для данных покрытий нельзя использовать в качестве показателей защитной способности.

#### **Список использованных источников**

1. Song Y.K., Mansfeld F. Corros Sci. 2006. Vol. 48, № 1. P. 154–164.
2. Fachikov L., Ivanova D. Appl Surf Sci, 2012. Vol. 258, № 24. P. 10160–10167.
3. Hamlaoui Y., Tifouti L., Pedraza F. Corros Sci. 2009. Vol. 51, № 10. P. 2455–2462.
4. Тарасевич А.В. и др. Химическая технология и техника: Материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 17 февраля 2023 года / ред. Войтов И.В. Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2023. С. 229–232.