

3. Математическая экономика на персональном компьютере: Пер. с англ. /Под ред. М. Кубонива. – М: Финансы и статистика, 1991. – 304 с.

УДК 620.197.3:620.193:621.357.7

Н.Л. Коцур, И.М. Жарский, В.Г. Матыс, А.В. Тарасевич

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СПИРТА И PH ВАНАДАТСОДЕРЖАЩЕГО РАСТВОРА ПАССИВАЦИИ ЦИНКА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КОРРОЗИИ

Аннотация. Изучено влияние концентрации спирта и pH щелочного ванадатсодержащего раствора пассивации на электрохимические показатели защитной способности конверсионных покрытий на цинке. Увеличение концентрации спирта приводит к снижению защитной способности покрытия, а увеличение pH раствора повышает защитные свойства покрытий.

N.L. Kotsur, I.M. Zharsky, V.G. Matys, A.V. Tarasevich

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

INFLUENCE OF ALCOHOL CONCENTRATION AND PH OF VANADATE-CONTAINING ZINC PASSIVATION SOLUTION ON ELECTROCHEMICAL CORROSION INDICATORS

Abstract. The effect of alcohol concentration and pH of an alkaline vanadate-containing passivation solution on the electrochemical parameters of the protective ability of conversion coatings on zinc was studied. An increase in the concentration of alcohol leads to a decrease in the protective capacity of the coating, and an increase in the pH of the solution increases the protective properties of the coatings.

Цель работы – разработка новых экологически безопасных растворов и технологий пассивации цинка без использования токсичных соединений хрома. Новые мировые стандарты требуют ограничения использования хромсодержащих соединений в финишных покрытиях для изделий машиностроения и электроники.

Пассивация гальванически оцинкованной стали обычно проводят в растворах на основе соединений хрома, многие из которых относят к токсичным. В настоящее время новые мировые стандарты на

финишные покрытия в изделиях машиностроения и электроники ограничивают использование соединений хрома.

Соединения ванадия (V) обладая окислительными свойствами и проявляя выраженное ингибирующее действие на процесс коррозии, могут обеспечивать длительный защитный эффект [1, 2]. Ванадаты в составе конверсионных покрытий потенциально могут обеспечивать так называемое свойство «самозалечивание», характерное для хроматных покрытий на гальванически оцинкованной стали. Хотя пассивацию оцинкованной стали обычно проводят в кислой среде, для защиты от коррозии предпочтительнее использовать щелочные растворы.

В данной работе для пассивации цинка использовались щелочные растворы на основе ванадата аммония с добавлением тетраэтоксисилана. Задачей работы было изучить влияние концентрации спирта и pH раствора пассивации на ток, потенциал коррозии и потенциал пробоя, чтобы определить оптимальные условия для эффективной пассивации цинка.

Гальванические цинковые покрытия осаждали на образцы стали ст3 из слабокислого аммиакатного электролита цинкования с блескообразующими добавками Chemeta AC-45 при плотности тока 1,5 А/дм² в течение 15 мин (толщина покрытия – 6 мкм). Пассивацию оцинкованных образцов проводили в ванадатсодержащем растворе (таблица 1).

Таблица 1 – Составы растворов пассивации

Компоненты растворов	Концентрация, г/л			
	Раствор №1	Раствор №2	Раствор №3	Раствор №4
NH ₄ VO ₃	5,2	5,0	5,1	5,0
Na ₃ PO ₄	47,70	47,25	4,747,05	47,25
Na ₂ SiO ₃	37,05	37	37,05	37,18
Si(OC ₂ H ₅) ₄ (тетраэтоксисилан)	18,7	18,7	18,7	18,7
C ₅ H ₁₂ O (амиловый спирт)	0	0	16,2	16,2
pH	12,0	10,0	12,0	10,0

Снимались поляризационные кривые в трехэлектродной ячейке, с помощью потенциостата IPC-Pro MF с использованием программного обеспечения IPC2000. Использовался раствор 3% NaCl. Электрод сравнения – хлорид-серебряный (хсэ), а вспомогательный электрод – платиновый. Для оценки воспроизводимости определения показателей коррозии проводилось по 2 параллельных опыта.

Режим работы – потенциостатический. Сначала образцы выдерживались 600 секунд в растворе и регистрировалась зависимость

потенциала разомкнутой цепи ($E_{рц}$) 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 $\sim 1,5$ мА/см².

С помощью поляризационных кривых определялись токи ($i_{кор}$) и потенциалы ($E_{кор}$) коррозии по точке пересечения анодной и катодной ветвях поляризационной кривой. А также потенциал пробоя ($E_{пробоя}$) пассивной пленки, который наблюдается на анодной ветви поляризационной кривой при резком росте анодного тока. На рис. 1 представлен пример поляризационной кривой в полулогарифмических координатах с определением потенциала коррозии $E_{кор}$ и логарифма плотности тока коррозии $lg i_{кор}$. На поляризационной кривой видно, что при потенциале около -800 мВ наблюдается резкий рост анодного тока, что можно связать с пробоем пассивной пленки, а данный потенциал $E_{пробоя}$ можно использовать в качестве показателя защитной способности конверсионного покрытия.

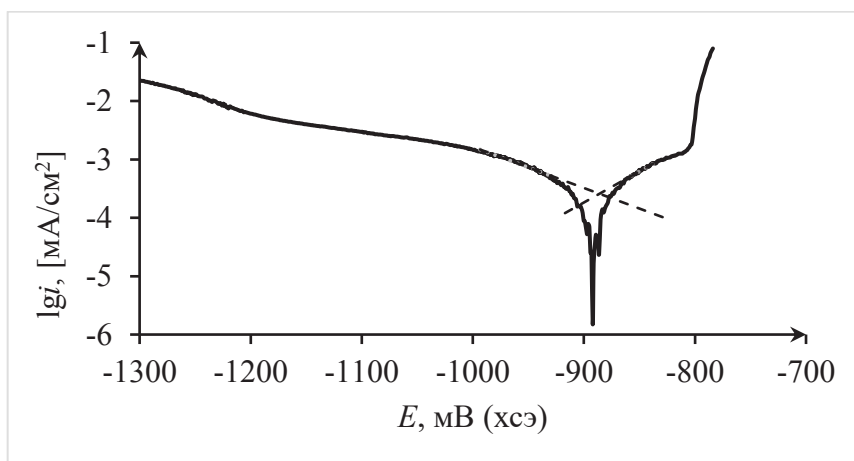


Рис. 1 - Пример поляризационной кривой

В качестве показателя коррозии был использован также потенциал разомкнутой цепи $E_{рц}$, который определялся как среднее значение за 600 с выдержки образца в растворе 3 % NaCl перед снятием поляризационной кривой (рис. 2).

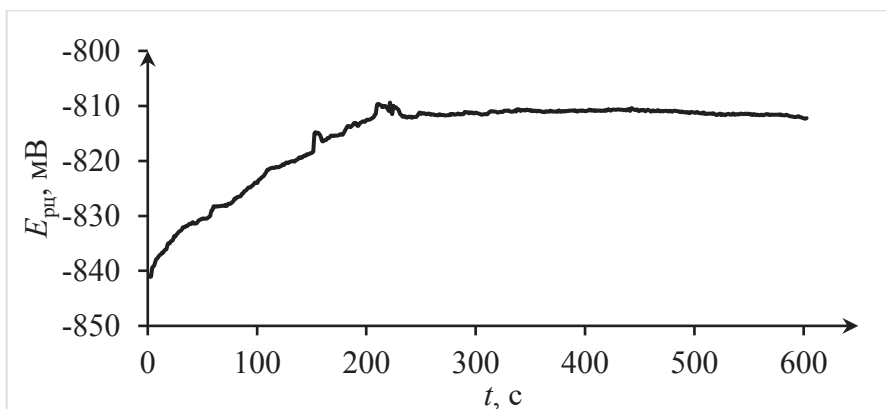


Рис. 2 - Пример зависимости потенциала разомкнутой цепи от времени

Показатели коррозии, определенные из поляризационных кривых и из зависимостей потенциала разомкнутой цепи от времени, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Обработка данных поляризационных кривых

Образцы	$\lg(i_{кор})$	$E_{кор}$, мВ	$E_{пробоя}$, мВ	$E_{рц}$, мВ
Раствор 1	-2,55	-840	-775	-815,0
Раствор 2	-3,10	-840	-800	-928,0
Раствор 3	-3,10	-905	-835	-923,0
Раствор 4	-3,00	-905	-850	-924,0

Для найденных показателей коррозии были построены линейные регрессионные зависимости от варьируемых факторов (рН и концентрации спирта). Зависимости имеют вид:

$$y = a_0 + a_1 \cdot pH + a_2 \cdot C_{спирт}$$

Коэффициенты a_1 и a_2 представлены в таблице 3. Они указывают на силу влияния факторов на показатели коррозии. Поскольку единицы измерения факторов и показателей коррозии разные для оценки влияния факторов были рассчитаны безразмерные критерии значимости t_1 и t_2 для коэффициентов a_1 и a_2 , соответственно, представленные в табл. 3. В табл. для сравнения приведены данные для степени коррозии образцов после 7 суток экспонирования в 3% NaCl.

Таблица 3 – Коэффициенты влияния факторов и критерии значимости

Показатели коррозии	Факторы					
	рН			$C_{спирт}$		
	a_1	t_1	$\alpha_{доп}$	a_2	t_2	$\alpha_{доп}$
Степень коррозии, %	1,38	0,321	0,76	0,29	0,546	0,61
$\lg i_{кор}$	0,112	0,328	0,76	-0,014	0,328	0,76
$E_{кор}$	0,0	0,000	-	-4,0	1,012	0,37
$E_{пробоя}$	10,0	0,489	0,65	-3,4	1,344	0,25
$E_{рц}$	28,5	1,415	0,23	-3,2	1,291	0,27

Табличное значение критерия значимости при уровне значимости 0,1 составляет 2,132. Для потенциала и плотности тока коррозии значимость коэффициентов a_1 и a_2 оказалась очень низкой. Это означает что $E_{кор}$ и $lgi_{кор}$ не зависят от рН раствора и концентрации спирта. А это в свою очередь может быть связано с тем, что параллельно с катодными и анодными процессами коррозии цинка могут протекать окислительно-восстановительные процессы с участием компонентов покрытия, например соединений ванадия.

Для потенциала пробоя $E_{пробоя}$ и $E_{рц}$ значимость коэффициентов a_1 и a_2 значительно больше (соответствует доверительной вероятности 73–77 %). В этом случае можно отметить, что увеличение концентрации спирта уменьшает $E_{пробоя}$ и $E_{рц}$, т. е. приводит к снижению защитных свойств конверсионных покрытий. Влияние рН раствора на $E_{пробоя}$ практически отсутствует, тогда как на $E_{рц}$ оно значительное. При этом с увеличением рН $E_{рц}$ увеличивается, что указывает на возрастание защитных свойств покрытий.

Таким образом, установлено, что потенциал и плотность тока коррозии, определяемые из поляризационных кривых, не могут служить в качестве адекватных показателей защитных свойств получаемых конверсионных покрытий. Увеличение концентрации спирта в щелочном ванадатсодержащем растворе пассивации цинка приводит к получению конверсионных покрытий с более низкими защитными свойствами. Влияние рН не так однозначно. Увеличение рН приводит к возрастанию только одного показателя ($E_{рц}$) и не влияет на другой показатель ($E_{пробоя}$).

Список использованных источников

1. 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.
2. 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.