

А.В. Тарасевич, мл. науч. сотр.;
И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук;
В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук;
В.В. Орлицкий, студ. (БГТУ, Минск)

**ПОЛУЧЕНИЕ БЕСХРОМОВЫХ КОНВЕРСИОННЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ИЗ ЦИРКОНИЙ-
СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПРОДУКТАМИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА
ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И ТЕТРАФТОРБОРАТОМ
АММОНИЯ**

Гальванически оцинкованные стальные изделия нашли широкое применение в различных областях промышленности. Как известно, без дополнительной обработки цинк быстро подвергается коррозионному разрушению вследствие того, что цинк является активным металлом. В связи с этим цинк принято пассивировать, причем коррозионная стойкость пассивных конверсионных покрытий определяет длительность защиты самих стальных изделий от коррозионного разрушения. Традиционно для пассивации цинковых покрытий применяют растворы на основе соединений шестивалентного хрома, образующие на поверхности цинкового покрытия толстые пассивные пленки с высокими защитными свойствами. Но вследствие высокой токсичности и канцерогенности ионов шестивалентного хрома в последнее время актуальна задача разработки составов бесхромовых растворов пассивации. Разработанные на данный момент неорганические бесхромовые покрытия, как правило, обладают рядом недостатков, не характерных хроматным конверсионным покрытиям, таких как отсутствие эффекта «самозалечивания» и низкая защитная способность. Для повышения защитных свойств покрытий ведутся исследования, направленные на повышение защитных свойств покрытий совместным использованием при приготовлении растворов пассивации органофункциональных силанов и неорганических солей. Нами изучались бесхромовые цирконийсодержащие растворы пассивации, модифицированные совместным введением в состав растворов продуктов кислотного гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) и тетрафторбората аммония.

Объектом исследования выступали стальные шайбы типа DIN 9021 с площадью обрабатываемой поверхности 2,5 см², которые подвергались предварительной подготовке, гальваническому цинкованию с последующей пассивацией цинкового покрытия в исследуемых растворах. Подготовка поверхности к цинкованию включала

обезжиривание протиркой ацетоном, травление (1–2 мин) в растворе состава: 120 г/л HCl, 10 г/л уротропин; активацию (0,5–1 мин) в растворе состава: 90 г/л H₂SO₄. Цинкование проводилось в аммонийно-хлоридном электролите с блескообразующими добавками Chemeta AC-45 при плотности тока 2 А/дм², осаждаемая толщина цинкового покрытия составляла 12 мкм. После цинкования проводилось осветление цинкового покрытия (2–5 с) в растворе 10 г/л HNO₃ с дальнейшей пассивацией (60 с) в исследуемых растворах.

Составы исследуемых цирконийсодержащих растворов пассивации приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Компоненты цирконийсодержащих растворов пассивации оцинкованной стали

Компонент раствора:	Содержание компонентов раствора, моль/л					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
ZrO(NO ₃) ₂	0,01	0,04	0,02	0,02	0,04	0,02
H ₂ O ₂ , мл/л	10	10	10	10	10	10
NH ₄ BF ₄	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
C ₂ H ₂ O ₄	–	–	–	0,1	0,1	–
pH раствора	2	3	3	3	3	3
Продукты гидролиза ТЭОС	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Гидролиз тетраэтоксисилана проводили непосредственно перед приготовлением растворов пассивации, при температуре 40 °С на водяной бане с использованием термостата «5 ОК-20/0, 05СИ-03». Раствор готовился в пробирке смешиванием изопропанола, ТЭОС, воды, уксусной кислоты и азотной кислоты в молярных соотношениях 20:5:80:3:1,25 соответственно.

Процесс проводился в следующей последовательности: сперва при комнатной температуре смешивали ТЭОС, изопропанол, уксусную кислоту и воду. После чего раствор помещали в термостат с уже нагретой до 40 °С водой на 4 часа. Проводилось периодическое встряхивание пробирки с раствором с интервалом в 1–2 ч. Далее в пробирку при активном перемешивании добавляли азотную кислоту, и полученный раствор дополнительно термостатировали на протяжении 15 минут. Полученный раствор, содержащий продукты гидролиза ТЭОС, использовался при приготовлении растворов пассивации объемом 200 мл. Таким образом, суммарное время гидролиза составляло 4 ч. 15 мин. Проведение гидролиза считалось успешным при получении однородного прозрачного или немного мутноватого раствора. В случае выпадения геля на дно пробирки или в случае пожелтения пробу не использовали. При приготовлении растворов пассивации продукты гидролиза ТЭОС добавлялись в раствор при перемешивании магнитной мешалкой после растворения всех неорганических компонентов раствора, затем доводился уровень pH.

Испытания защитных свойств изучаемых покрытий проводились выдержкой в 3%_{мас.} растворе NaCl. Результаты испытаний приведены на рисунке 1.

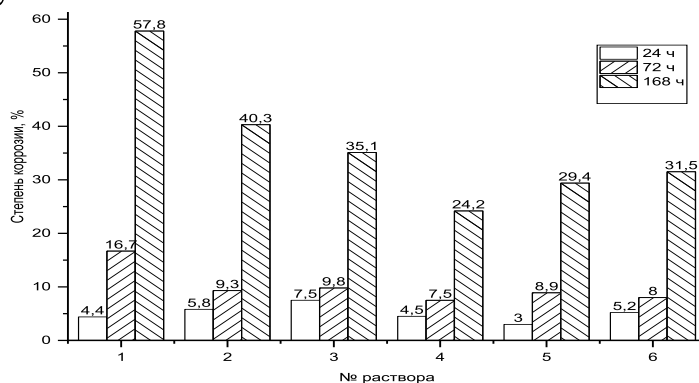


Рисунок 1 – Значения степени коррозии покрытий

Изучены электрохимические показатели коррозии при помощи исследования свойств изучаемых покрытий методом линейной вольт-амперометрии. По поляризационным кривым определялись потенциалы и токи коррозии, представленные в таблице 2.

Таблица 2 – Электрохимические показатели коррозии

№ раствора	$E_{корр}$, В	$lg i_{корр}$	$E_{рц}$, В	$E_{i=3.5}$
1	-1,01	-4,824	-1,011	-0,933
2	-1,019	-4,948	-1,014	-0,947
3	-1,025	-5,124	-1,022	-0,956
4	-1,034	-5,104	-1,027	-0,945
5	-1,039	-5,042	-1,031	-0,989
6	-1,047	-5,059	-1,035	-0,954

Дополнительно при помощи метода инверсионной вольтамперометрии определялась концентрация ионов цинка в растворе 3%_{мас.} NaCl спустя 168 ч. экспозиции в нем исследуемых образцов. На основании полученных данных рассчитан весовой показатель коррозии, данные приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Весовой показатель коррозии поверхности и концентрация растворенного цинка

Раствор	1	2	3	4	5	6
K , г/м ² ·сут	2,216	0,516	0,626	0,464	0,541	0,949
C_{Zn} , мг/л	185,172	121,02	89,24	66,57	77,21	135,71

Данные, полученные с помощью ресурсных испытаний в 3%_{мас.} NaCl и методом инверсионной вольтамперометрии, согласуются между собой, что может свидетельствовать о равномерном распределении очагов коррозии и отсутствии питтинговой коррозии. В результате испытаний установлено, что по электрохимическим параметрам коррозионного процесса лучшие исследуемые образцы (раствор №4) приближаются к хроматной пассивации, но уступают ей в защитной способности при ресурсных коррозионных испытаниях.