

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЧЕРНЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРОВ НА ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Черные декоративные покрытия на гальванически оцинкованных деталях приобретают все большую популярность по дизайнерским соображениям. Однако существующие на рынке композиции для черной пассивации на основе трехвалентного хрома достаточно дорогие и в последнее время труднодоступны. Известные черные хроматные конверсионные покрытия [1] характеризуются низкой коррозионной стойкостью и экологической опасностью.

Цель работы – разработка экологичных составов растворов и условий получения черных защитно-декоративных покрытий на гальваническом цинке. Соединения молибдена являются экологически значительно более безопасными, чем соединения хрома. В качестве соединения молибдена, используемого в растворах для получения конверсионных покрытий, выбран парамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, который широко используется в нефтепромышленности, металлургии и сельском хозяйстве и является достаточно доступным. Черная окраска покрытий, получаемых из молибдатных растворов, может быть обусловлена образованием оксидов MoO_2 или Mo_4O_{11} [2].

В данной работе раствор для получения черных покрытий содержал 0,002 моль/л $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Для приготовления раствора использовался 4-хводный гидрат марки «ч.д.а.». При более высоком содержании парамолибдата аммония в растворе присутствовал нерастворимый осадок, что может быть связано с недостаточной чистотой реагента. Возможно, в результате длительного хранения часть вещества разложилась с образованием оксида молибдена MoO_3 , характеризующегося низкой растворимостью. Содержание молибдена в исследуемом растворе было значительно ниже, чем в работах [2, 3]. В раствор для получения покрытий добавлялись также ацетат натрия, щавелевая и лимонная кислота. В некоторые растворы вводились сульфат никеля и продукты гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС). Для корректировки pH растворов использовали 20 % (масс.) NaOH или ледяную уксусную кислоту. Составы исследованных растворов для получения покрытий представлены в табл. Время получения покрытий, имеющих глубокий черный цвет, было достаточно большим и составляло 10 мин. Покрытия наносились на гальванически оцинкованную

сталь 3. Осаждение цинка толщиной 9 мкм производилось из аммиакатного электролита цинкования при плотности тока 2 А/дм².

Таблица 1 – Составы растворов для получения покрытий (моль/л)

№	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	CH ₃ COONa	H ₂ C ₂ O ₄	C ₆ H ₈ O ₇	ТЭОС	NiSO ₄	pH
1	0,002	0,11	0,015	–	–	0,006	2
2	0,0025	0,095	0,005	–	–	–	2
3	0,002	–	0,1	–	–	–	2
4	0,002	–	0,1	–	0,1	–	2
5	0,002	–	0,015	–	0,1	0,006	2
6	0,002	–	–	0,05	–	–	3

Покрытия, получаемые в растворах 1 и 2 с ацетатом натрия, имели темно-коричневую однородную окраску. В растворах 3 и 4 со щавелевой покрытия приобрели однородную молочно-серую окраску. Наиболее глубокий черный и однородный цвет имели покрытия, полученные в растворе 5 с добавлением сульфата никеля. В растворе 6 с лимонной кислотой покрытия получились серые неоднородные, поэтому защитные свойства их не исследовались.

Защитные свойства покрытий определялись электрохимическим методом в растворе 3 % (мас.) NaCl по следующей программе: 1) выдержка в растворе при отключенной ячейке 30 мин с регистрацией потенциала разомкнутой цепи (E_{pc}) в зависимости от времени; 2) снятие поляризационной кривой от начального потенциала –1,4 В со скоростью 1 мВ/с в анодном направлении до –0,8 В. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке (вспомогательный Pt-электрод и насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения) с использованием потенциостата Р-40Х.

Потенциалы разомкнутой цепи образцов находились в пределах от –0,96 до –0,89 В, что характерно для цинка и гальванических цинковых покрытий в растворе NaCl. Стандартные потенциалы соединений молибдена значительно более положительны. Наименьшее значение стандартного потенциала (–0,2 В) приводится [5] для системы Mo³⁺/Mo. Очевидно, что формируемые черные покрытия, содержащие оксиды молибдена являются пористыми, так что стационарные потенциалы определяются редокс-процессами с участием цинка.

Поляризационные кривые оцинкованной стали с покрытиями, полученными в растворах 1-5 представлены на рис. В целом характер поляризационных кривых сложный и наличие пиков тока в области потенциалов от –1,15 до –0,9 В указывает на протекание окислительных процессов с компонентами конверсионного покрытия. Такими процессами могут быть процессы окисления оксидов молибдена. Химия молибдена очень сложная и возможно существование различных оксидов промежуточных между MoO₂ и MoO₃, одним из которых может быть упоминавшийся выше Mo₄O₁₁.

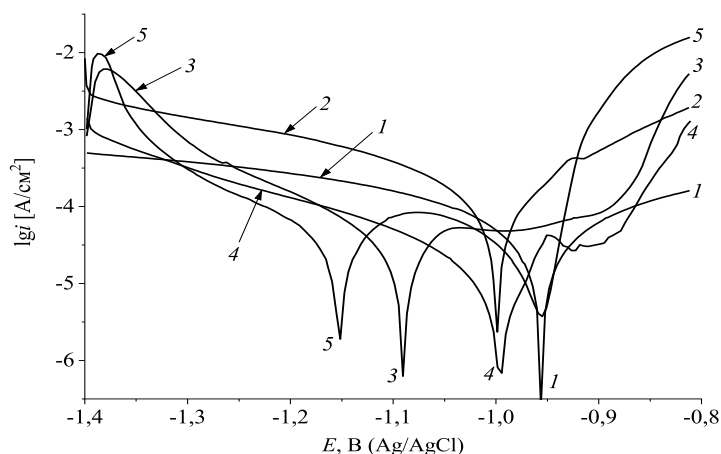


Рисунок – Поляризационные кривые оцинкованной стали с конверсионными покрытиями, полученными в растворах 1-5 (номера кривых на рис. соответствуют номерам растворов в табл.)

Для характеристики коррозионной стойкости примем величину катодного тока при потенциале $-1,2$ В предполагая протекание при этом потенциале преимущественно процесса восстановления кислорода. Восстановление кислорода как известно является основным катодным процессом электрохимической коррозии металлов в нейтральной среде. Наименьшие значения токов при данном потенциале и соответственно наилучшая коррозионная стойкость наблюдались для покрытий полученных в растворах 4 и 5, содержащих продукты гидролиза ТЭОС (наночастицы полисилоксанов). Наибольшие значения токов и наименьшая коррозионная стойкость были у покрытий, полученных из ацетатсодержащих растворов 1 и 2. Влияния добавок сульфата никеля на величину токов не выявлено.

Таким образом, можно заключить что введение продуктов гидролиза ТЭОС в раствор получения черных молибденсодержащих покрытий на гальванически оцинкованной стали приводит к повышению коррозионной устойчивости покрытий путем ингибирования катодного коррозионного процесса восстановления кислорода. Использование вместо ацетата натрия щавелевой кислоты в растворе для получения черных молибдатных покрытий на гальваническом цинке может увеличить коррозионную стойкость покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окулов, В. В. Цинкование. Техника и технология / В. В. Окулов; под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – 252 с.
2. Jahan, F. Characterization of molybdenum black coatings on zinc substrates / F. Jahan, B. E. Smith // Journal of Materials Science. – 1997. – Vol. 32, № 14. – P. 3869–3874.
3. Силов, Е. Н. Получение черных покрытий на гальваническом цинке из молибдатных растворов / Е. Н. Силов, В. Г. Матыс // Инно-

вационные материалы и технологии: материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых. Минск, 9–11 января 2019 г. [Электронный ресурс] – Минск: БГТУ, 2019. – С. 260-262.

4. Черные защитно-декоративные молибденсодержащие покрытия на оцинкованной поверхности / В. Х. Алешина [и др] // Инновационные материалы и технологии: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых. Минск, 9-21 января 2021 г. [Электронный ресурс] – Минск: БГТУ, 2021. – С. 174-176.

5. Лурье, Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. / Ю. Ю. Лурье. – М.: Химия, 1965. – 390 с.

УДК 544.63:620.193.27:621.793.1

В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук;
О.Г. Бобрович, доц., канд. физ.-мат. наук;
В.В. Поплавский, доц., канд. физ.-мат. наук
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ ЦЕРИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И ТИТАНА В РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Соединения церия широко исследуется как альтернатива хрома-там для пассивации алюминия и его сплавов обеспечивая высокие защитные свойства формируемых конверсионных покрытий [1–4].

В данной работе проведены исследования электрохимического поведения в растворе 3% NaCl образцов алюминия марки А7, алюминиевого сплава Д16Т и титанового сплава ВТ1-0, на поверхность которых был осажден церий методом вакуумного ионно-ассистированного осаждения [5] в количестве $10^{15} - 10^{16}$ ат/см². Также проведены исследования исходных материалов до осаждения церия.

Измерение электрохимических характеристик образцов проводилось с использованием потенциостата Р-40Х по следующей программе: 1) регистрация потенциала разомкнутой цепи в течение 60 мин; 2) регистрация поляризационной кривой в потенциодинамическом режиме (1 мВ/с) в диапазоне потенциалов от –1 до +0,5 В либо до достижения анодной плотности тока $\sim 0,08$ А/см².

Потенциал разомкнутой цепи электрода в коррозионной среде определяется протеканием анодного процесса окисления и катодного процесса восстановления. Поверхность алюминия и титана в обычных атмосферных условиях покрыта прочной оксидной пленкой. При погружении в раствор хлорида натрия поверхность образцов находится в