

УДК 669.1, 546.47, 546.776

Н. Е. АКУЛИЧ,
И. М. ЖАРСКИЙ, Н. П. ИВАНОВА

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА И ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА НАТРИЯ

*Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь*

Изучен процесс химической пассивации цинка в растворе молибдата натрия при температуре 20–40 °С, значение рН которого поддерживалось равным трем ортофосфорной кислотой. Методом РФА в составе образованных конверсионных покрытий обнаружены ZnO , $ZnMoO_4$ и $Zn(H_2PO_4)_2$. Электрохимическим методом определено, что ток коррозии цинка с нанесенным конверсионным покрытием в 3 % растворе хлорида натрия в результате пассивации цинка уменьшается в 5–10 раз. Показано, что химически осажденные конверсионные покрытия обладают высокой защитной способностью при воздействии ацетата свинца и в камере солевого тумана с использованием 5 % раствора $NaCl$.

The process of chemical passivation of zinc have been studied in a solution of sodium molybdate at a temperature of 20–40 °С, and pH 3 was supported with phosphoric acid. According to XRD method conversion coatings included ZnO , $ZnMoO_4$ and $Zn(H_2PO_4)_2$. The corrosion current on zinc with conversion coating in 3 % sodium chloride solution have been defined by electrochemical method. The value of this current diminished 5–10 times as compared with the corrosion current on non-passivated zinc electrode. The conversion coatings demonstrated high protective ability when exposed to lead acetate solution (50 g/dm³) and in the chamber of the fog created by 5 % sodium chloride solution.

Ключевые слова: защитная способность; коррозионная стойкость; конверсионное покрытие; пассивация; ток коррозии.

Keywords: protective ability; corrosion durability; conversion coating; passivation; corrosion current.

Основная область применения цинковых покрытий – защита изделий из стали и чугуна от атмосферной коррозии. Цинковое покрытие является анодным и защищает черные металлы не только механически, но и электрохимически. Однако в атмосфере повышенной влажности и переменной температуры при воздействии кислорода воздуха и промышленных газов цинк подвергается интенсивному разрушению, покрываясь продуктами коррозии белого цвета, состоящими в основном из гидросокарбонатов цинка [1]. Начало и скорость коррозии цинка могут быть сильно замедлены химической пассивацией

поверхности изделий с получением защитных конверсионных покрытий [2, 3]. Главная проблема традиционно используемых хроматных пассивационных растворов – наличие солей хрома, которые являются высокотоксичными веществами [4].

Использование растворов пассивации на основе перманганатов, молибdates и фосфатов – первая попытка замены соединений хрома. Позднее были разработаны многие альтернативные покрытия на основе соединений циркония и титана, кобальта, органических полимеров и редкоземельных металлов [5, 6]. Несмотря на это, до сих пор остается актуальной разработка новых экологически безопасных составов для пассивации цинковых покрытий, а также исследование химического состава и антикоррозионных свойств получаемых конверсионных покрытий.

Цель работы – получение на цинке конверсионных покрытий на основе соединений молибдена и исследование их защитной способности и коррозионной стойкости в 3 % растворе NaCl.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для осаждения цинковых и пассивированных цинковых покрытий использовали подложки из углеродистой стали 08кп ($2 \times 2 \text{ см}^2$), предварительно механически отполированные, химически обезжиренные в щелочном растворе состава (г/дм^3): NaOH – 10; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 20; Na_2CO_3 – 20.

Перед осаждением цинковых покрытий сталь активировали в растворе H_2SO_4 50 г/дм^3 . Электроосаждение цинка проводили при плотности тока 2 А/дм^2 , температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ с использованием щелочного электролита цинкования состава (г/дм^3): NaOH – 100; ZnO – 10; Цинкамин 02 – 10; Очиститель (ДС-ЦО) – 5; pH 12. Толщина цинкового покрытия составляла 7 мкм.

Для создания пассивной пленки на поверхности свежесажденного цинка образцы погружали в раствор, содержащий Na_2MoO_4 в количестве 0,25 или 0,5 моль/ дм^3 . Кислотность раствора доводили до значения pH 3 добавлением ортофосфорной кислоты. Время обработки составляло от 1 до 10 мин, температура раствора 20 или 40°C .

Элементный состав полученных пассивированных цинковых покрытий изучали методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) на электронном микроскопе JSM-5610 LV с приставкой EDX JED-2201 с точностью до 0,5 %.

Рентгенографическое исследование фазового состава (РФА) покрытий выполняли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием CuK_α -излучения. Полученные рентгенограммы обрабатывали с помощью программы EVA, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра DiffractPlus. Фазовый состав определяли с использованием международной базы рентгенографических данных Powder Diffraction File.

Защитные свойства пассивных пленок на цинковом покрытии оценивали методом капли, согласно которому используют раствор ацетата свинца с

концентрацией 50 г/дм³ (ГОСТ 9.302–88) и определяют время до появления в основании капли черного пятна контактно выделившегося свинца.

Коррозионную стойкость цинковых и пассивированных цинковых покрытий определяли электрохимическим методом. Запись катодных и анодных потенциодинамических поляризационных кривых, отражающих поведение рабочих электродов из углеродистой стали 08кп с нанесенным цинковым и пассивированными цинковыми покрытиями в 3 % растворе NaCl при температуре 20 °С, проводили на потенциостате ISP-PRO в комплекте с компьютером с использованием стандартной трехэлектродной электрохимической ячейки с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Скорость коррозии получаемых покрытий находили графически с определением плотности тока по пересечению тафелевских участков катодных и анодных поляризационных кривых, которые при необходимости экстраполировали [7].

Ресурсные испытания пассивированных цинковых покрытий с определением времени до появления первых очагов белой коррозии цинка проводили в камере солевого тумана ASCOTT S120iS с использованием 5 % раствора NaCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цинковые покрытия, полученные из цинкатного электролита, являются полублестящими и имеют светло-серый цвет. После химической обработки образцов в растворе молибдата натрия с концентрацией 0,25 моль/дм³ в течение 5 мин при 20 °С на цинковых покрытиях образуется золотистая пленка конверсионного покрытия. Увеличение концентрации Na₂MoO₄ от 0,25 до 0,5 моль/дм³ способствует получению более желтых пленок. После пассивации цинковых покрытий в 0,5 М растворе Na₂MoO₄ при температуре 40 °С в течение 60–600 с образуются радужные пленки.

Результаты EDX-анализа показали, что с увеличением концентрации молибдата натрия в растворе пассивации в указанных пределах химический состав конверсионных покрытий не изменяется. Количество молибдена в покрытиях составляет 0,6 %, кислорода – 14,6 %, фосфора – 0,6 %, железа – 1,8 %, цинка – 71,8 % и водорода – 10,6 %.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) в состав конверсионных покрытий помимо цинка основы (№ 03-065-5973, *) входят его соединения, такие как оксид цинка ZnO (№ 03-065-3411, ●), молибдат цинка ZnMoO₄ (№ 00-025-1024, ▲) и дигидроортофосфат цинка Zn(H₂PO₄)₂ (№ 00-027-0941, ▼), обладающие более высокой стабильностью и меньшей растворимостью в 3 % растворе NaCl по сравнению с металлическим цинком. Фазовый состав покрытий не изменяется с увеличением концентрации молибдата натрия в растворе при одинаковом времени пассивации 120 с. Наличие дигидроортофосфата цинка в конверсионных покрытиях обусловлено присутствием ортофосфорной кислоты в растворе пассивации.

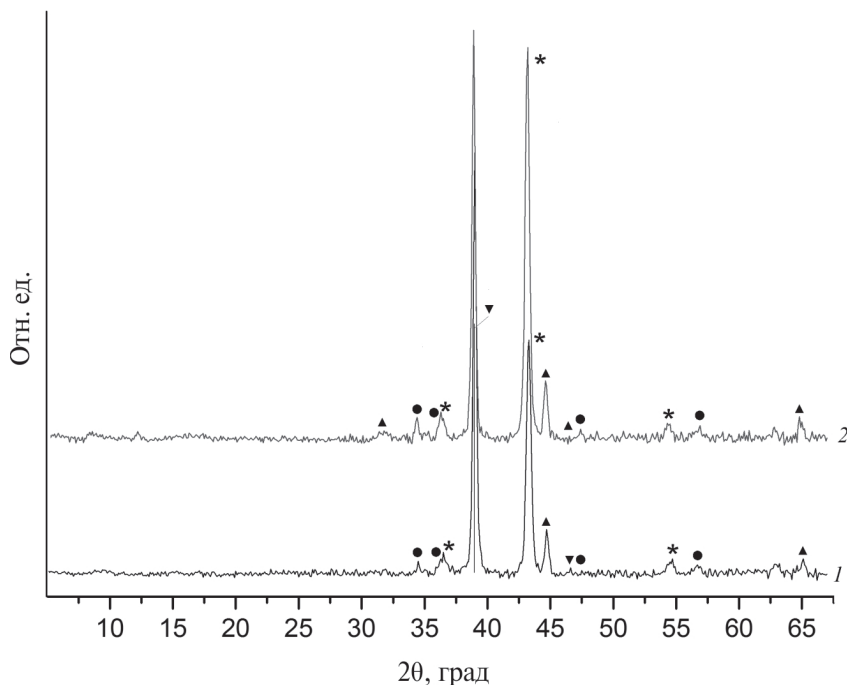


Рис. 1. Дифрактограммы конверсионных покрытий на цинке, полученных при 20 °С и концентрации молибдата натрия: 1 – 0,25 моль/дм³; 2 – 0,5 моль/дм³. Время пассивации 120 с

Защитные свойства пассивной пленки на цинковых покрытиях считаются удовлетворительными, если при испытаниях методом капли появление сплошного темного пятна восстановленного свинца происходит не ранее чем через 60 с. Данные зависимости времени появления темного пятна ($\tau_{\text{выд}}$) от длительности пассивации ($\tau_{\text{пасс}}$), представленные на рис. 2, свидетельствуют, что при увеличении $\tau_{\text{пасс}}$, концентрации Na_2MoO_4 и температуры раствора защитная способность пассивных пленок улучшается. Удовлетворительные защитные свойства имеют покрытия, полученные в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 , причем при 20 °С они достигаются уже в течение 90 с (рис. 2, кривая 3), а при 40 °С – в течение 30 с (рис. 2, кривая 4). Увеличение длительности пассивации в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 более 180 с при температурах 20–40 °С практически не приводит к дальнейшему повышению защитной способности конверсионных покрытий (см. рис. 2, кривые 3, 4). Непассивированное цинковое покрытие сразу же покрывается контактно выделившимся свинцом ($\tau_{\text{выд}} = 0$).

Наилучшей защитной способностью согласно результатам испытаний методом капли обладают покрытия, полученные обработкой в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 при 40 °С в течение 180 с.

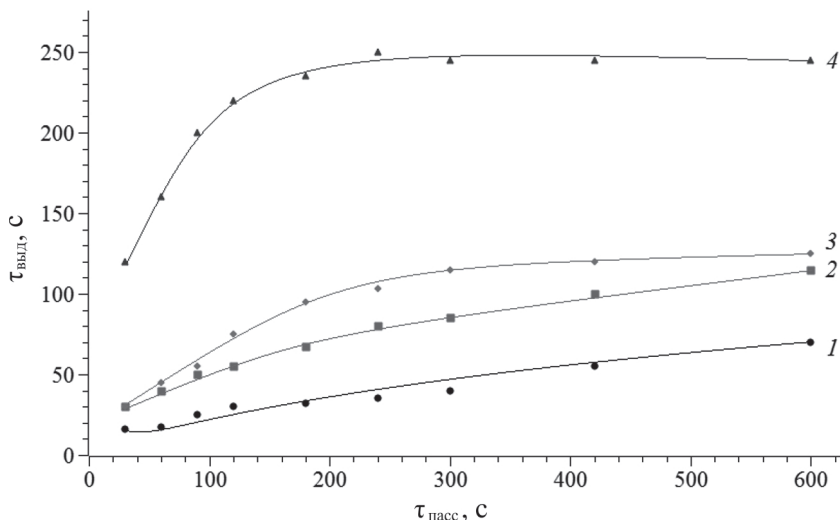


Рис. 2. Защитные свойства пассивных пленок, полученных обработкой в растворе при концентрации Na_2MoO_4 0,25 (1, 2) и 0,5 моль/дм³ (3, 4). Температура раствора 20 (1, 3) и 40 °С (2, 4)

На рис. 3 представлены поляризационные кривые, отражающие поведение электродов с цинковыми и пассивированными цинковыми покрытиями в 3 % растворе NaCl . С увеличением времени обработки в растворе пассивации и концентрации в нем молибдата натрия бестоковый потенциал образцов с пассивированными покрытиями смещается в электроположительную сторону на 20–200 или 60–180 мВ при концентрации Na_2MoO_4 0,25 или 0,5 моль/дм³ соответственно по сравнению с потенциалом цинкового покрытия. Сдвиг потенциала в область более положительных значений свидетельствует о более высокой коррозионной стойкости пассивированного цинкового покрытия по сравнению с цинковым.

Судя по зависимости тока коррозии образцов с пассивированными цинковыми покрытиями от длительности процесса пассивации, коррозионная стойкость покрытий повышается с увеличением времени пассивации, концентрации Na_2MoO_4 в растворе и температуры обработки (рис. 4). Так, например, после пассивации цинковых покрытий в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 при температуре 40 °С и продолжительности 60 с ток коррозии составляет 3,7 мкА/см², а без пассивного покрытия ток коррозии цинка равен 33 мкА/см².

При пассивации цинка в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 при температуре 20 °С в течение 90 с ток коррозии пассивированного цинкового покрытия не превышает 5,5 мкА/см², при температуре 40 °С в течение 30 с – 3,7 мкА/см², что в 6 и 8,9 раза соответственно меньше тока коррозии непассивированного цинкового покрытия. Увеличение температуры пассивации от 20 °С до 40 °С вызывает бо-

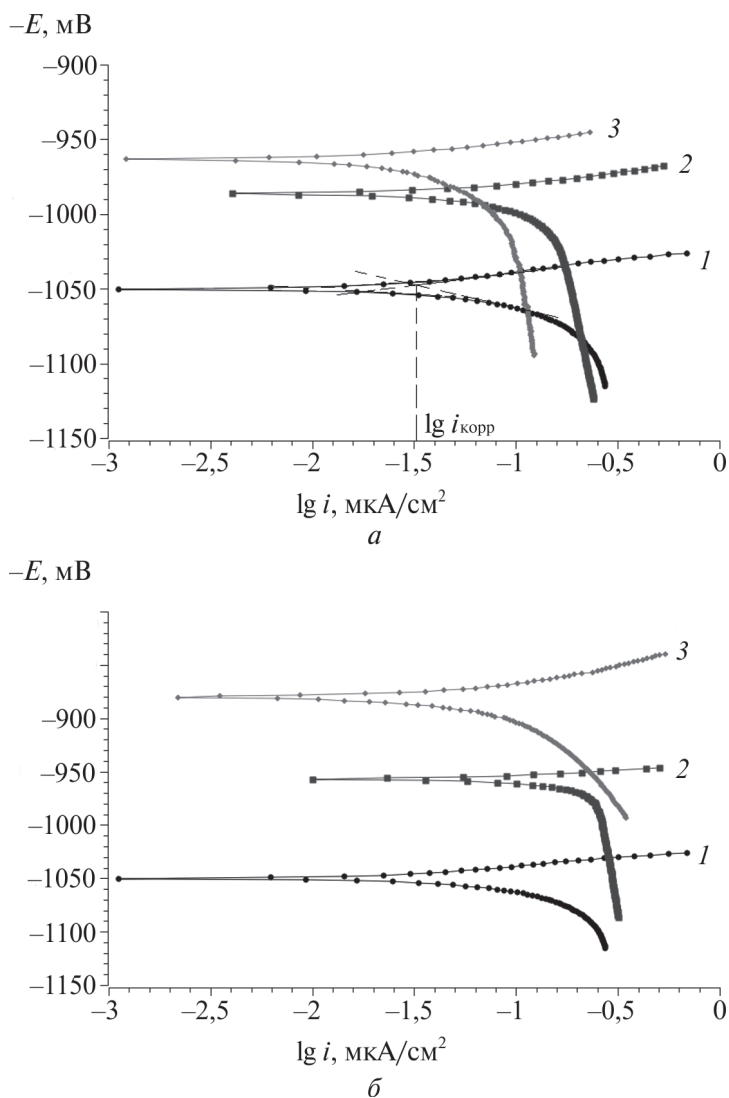


Рис. 3. Поляризационные кривые, отражающие поведение цинковых (1) и пассивированных цинковых покрытий на стали в 3 % растворе NaCl (2, 3): концентрация Na₂MoO₄ 0,25 (а) и 0,5 моль/дм³ (б). Температура раствора пассивации 20 (2) и 40 °С (3)

лее заметное повышение коррозионной стойкости пассивированных цинковых покрытий (см. рис. 4), чем повышение вдвое концентрации молибдата натрия.

Ресурсные испытания в камере солевого тумана показали, что образцы с пассивированными цинковыми покрытиями, полученными в 0,25 М растворе Na₂MoO₄ при 20 °С в течение 240 с, выдерживают 12 ч до появления первых

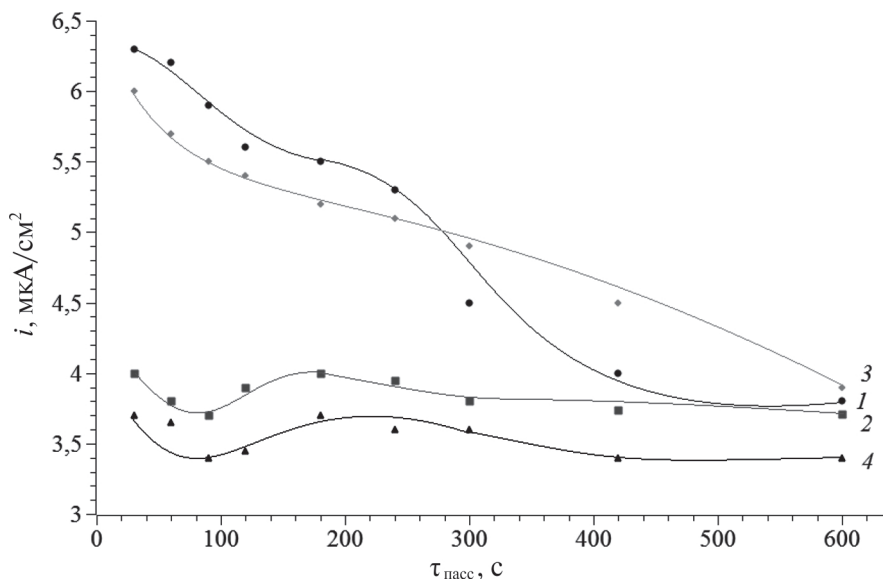


Рис. 4. Зависимость тока коррозии пассивированных цинковых покрытий в 3 % растворе NaCl. Пассивация в растворе при концентрации Na_2MoO_4 0,25 (1, 2) и 0,5 моль/дм³ (3, 4). Температура раствора 20 (1, 3) и 40 °С (2, 4)

очагов белой коррозии цинка, а при пассивации в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 при тех же условиях — 15 ч. Непассивированные цинковые покрытия выдерживают в камере солевого тумана 0,17 ч до появления первых очагов белой коррозии.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс химической пассивации цинка в растворе молибдата натрия при температуре 20–40 °С и pH 3, поддерживаемом концентрированной ортофосфорной кислотой. В составе образованных конверсионных покрытий обнаружены ZnO , ZnMoO_4 и $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

2. Показано, что пассивация цинка в растворе молибдата натрия повышает коррозионную стойкость цинкового покрытия. Наилучшими защитными свойствами обладают конверсионные покрытия, полученные в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 при температуре 40 °С. Время до появления контактно выделившегося свинца на цинке составляет 160 с при длительности пассивации 60 с.

3. Установлено, что пассивированное цинковое покрытие (пассивация в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 при 40 °С в течение 30 с) обладает высокой коррозионной стойкостью — ток коррозии уменьшается в 8,9 раза по сравнению с током коррозии цинкового покрытия в 3 % растворе хлорида натрия.

4. Определено, что время появления первых очагов белой коррозии цинка в камере солевого тумана составляет 12 ч в случае получения конверсионных покрытий в течение 240 с в 0,25 М растворе Na_2MoO_4 при 20 °С и 15 ч при пассивации в 0,5 М растворе Na_2MoO_4 при тех же условиях. В отсутствие пассивирующей пленки на цинке это время составляет 0,17 ч.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Ильин В. А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание // СПб. : Машиностроение, 2005.
2. Cho K. W., Rao V. S., Kwon H. Microstructure and Electrochemical Characterization of Trivalent Chromium Based Conversion Coating on Zinc // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, № 13. P. 4449–4456.
3. Tomachuk C., Sarli A., Elsner C. Anti-Corrosion Performance of Cr^{+6} -Free Passivating Layers Applied on Electrogalvanized Zinc // *Mat. Sci. and Appl.* 2010. Vol. 1, № 4. P. 202–209.
4. Berger R., Bexell U., Grehk T. M., Hörnström S. E. A Comparative Study of the Corrosion Protective Properties of Chromium and Chromium Free Passivation Methods // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 202, №. 2. P. 391–397.
5. Montemor M. F., Simões A. M., Ferreira M. G. S., Breslin C. B. Composition and Corrosion Behavior of Galvanized Steel Treated with Rare-Earth Salts: The Effect of the Cation // *Progress in Organic Coatings*. 2002. Vol. 44, № 2. P. 111–120.
6. Magalhaes A. A. O., Margarit I. C. P., Mattos O. R. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces // *J. Electroanal. Chem.* 2013. Vol. 57, № 1. P. 433–440.
7. Семенова И. В., Хорошилов А. В., Флорианович Г. М. Коррозия и защита от коррозии. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2006.

Поступила в редакцию 27.01.2016