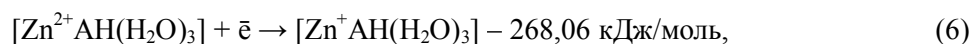
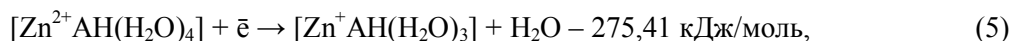
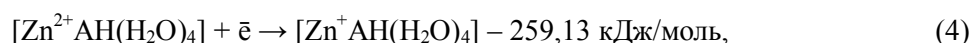
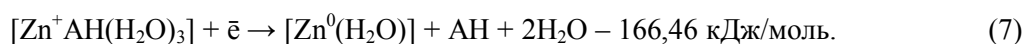


З величин енергетичних ефектів можливих стадій переносу електрону на полігандні комплекси:



видно, що електровідновлення катіонів цинку у присутності АН буде переважно перебігати за реакцією (5).

Енергетичні параметри імовірних інтермедіатів указують на те, що передача другого електрону з найбільшою імовірністю протікає за наступною реакційною схемою:



Бібліографічні посилання

1. **Молодов, А.И.** Закономерности образования низковалентных промежуточных частиц при стадийном электродном процессе разряда-ионизации металла / А.И. Молодов, В.В. Лосев // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М., 1971. – Т. 7, № 1. – С. 65–113.
2. **Феттер, К.** Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М., 1967. – 856 с.
3. Polarizable Continuum Model. – Доступний з: <http://viper.bii.a-star.edu.sg/nwchem-docs/user/node10.html>
4. **Young, David C.** Computational Chemistry / David C. Young. – New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. – P. 42–48.

Надійшла до редколегії 17.06.08

УДК 544.6

В. А. Полонський, А. В. Мельник

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара

КОРОЗИЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ З ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНО НАНЕСЕНИМИ ЗАХИСНИМИ ПЛІВКАМИ

Досліджена можливість використання в якості захисних покриттів на цинку електрофоретично нанесених плівок, що містять сполуки берилію та алюмінію. Проведені їхні корозійні випробування у порівнянні з стандартними конверсійними покриттями.

Захисні властивості цинкових покриттів, нанесених як гальванічним, так і гарячим способом, можливо суттєво поліпшити шляхом додаткової пасивуючої обробки. Це дозволяє підвищити корозійну стійкість цинку, надає йому декоративні властивості.

Традиційно основним пасивним покриттям є хроматне. Воно утворюється при обробці цинку розчинами солей шестивалентного хрому і є сумішшю важко-

розчинних гідроксидів і основних солей хрому [1]. Через токсичність сполук Cr(VI) такі обробки не відповідають сучасним екологічним вимогам. Як альтернативні запропоновано використовувати розчини на основі солей тривалентного хрому, молібдатів або фосфатів лужних металів і амонію [2], а також деяких органічних сполук [3]. Захисні властивості конверсійних покриттів отриманих з цих розчинів поступаються хроматним та й технології їхнього формування часто бувають більш складними. Тому пошуки нових пасивних покриттів для цинка не втрачають своєї актуальності і зараз.

Дана робота досліджує можливість використання в якості захисного покриття плівок основних сполук деяких металів, нанесених на цинкову поверхню електрофоретичним способом. Цей метод було розроблено для захисту срібла від потемніння [4]. Він полягає в осадженні на срібло прозорої плівки оксидів деяких металів 3, 4 та 5-й груп періодичної системи. Плівки утворюються при катодній обробці виробів у розчинах хлоридів, сульфідів або нітратів берилію, танталу, торію, цирконію, алюмінію й інших металів. Найчастіше застосовується берилій сульфат. Технології нанесення плівок оксидів складаються з таких операцій: створення колоїдних розчинів гідроксидів відповідних металів; катодна електрохімічна обробка покриття у таких розчинах; сушка і термообробка для дегідратації пасивної плівки.

Для проведення випробувань ми використовували плоскі зразки з вуглецевої сталі розміром 5x5 см та 2,5x5 см, на які наносилося гальванічне цинкове покриття товщиною 10 мкм. У деяких дослідах використовували зразки зі сталі, яка була промислово оцинкована гарячим способом. Перед нанесенням захисних покриттів зразки освітлювали в розчині 15 г/л HNO_3 та промивали дистильованою водою. Усі операції по нанесенню захисних покриттів виконували при температурі 15–25 °С. Після фінішної промивки зразки витримували на повітрі протягом доби. Для порівняння ми отримували «стандартні» покриття – хроматні, молібдатні, та в деяких дослідах танінові та порівнювали їхні захисні властивості з властивостями покриттів, нанесених електрофоретичним способом. З останніх після проведення попередніх дослідів ми обрали оксидоберилієві та оксидоалюмінієві.

У таблиці 1 наведено склад використаних розчинів пасивації.

Таблиця 1

Склад розчинів пасивації

№	Вид пасивації	Склад розчину (г/л)
1	Хроматна	K_2CrO_4175 H_2SO_410
2	Молібдатна	$(\text{NH}_4)\text{MoO}_4$5 NH_4Cl40 H_3BO_38
3	Танінова	танін.....2
4	Оксидоберилієва	$\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$3,5 H_3BO_35 рН.....5.8
5	Оксидоалюмінієва	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$10 рН.....3.3

Час обробки різних видів пасивації складав: хроматної – 15–20 с; молібдатної – 60 с; танінової – 60 с.

Оксидоберилієва плівка наносилась шляхом катодної обробки зразків з цинковим покриттям у розчині берилій нітрату. Величина рН підтримувалась у межах

5,5–5,9 додаванням аміаку, в інших умовах захисна плівка не утворюється. Катодна густина струму становила 0,005–0,010 А/дм², обробка тривала 4–6 хвилин. Використовувались аноди з свинцю. Отримана плівка повинна бути ретельно висушена й потім піддана термічній обробці при температурі 250–300 °С. Термічна обробка дегідратує плівку й робить її більш стабільною. Товщина плівки становить 2–4 мкм. Плівка прозора й безбарвна.

Оксидоалюмінієва плівка наносилась під час катодної обробки в розчині алюміній сульфату. Густина струму 0,050 А/дм², час обробки 4–6 хвилин. Величина рН підтримувалась на рівні 3,3 додаванням сульфатної кислоти.

Окремо була перевірена доцільність проведення промивки після проведення операції катодної обробки. Ця операція не проводиться в разі срібного покриття. З'ясувалось, що оцинковані зразки, висушені без промивки, під час корозійних випробувань показують меншу стійкість. Швидше за все це пов'язано з рівнем кислотності розчину катодної обробки.

Для остаточного формування захисного шару з електрофоретично нанесених плівок проводилась їхня термообробка. Під час її проведення відбувається дегідратація основних оксидів та гідроксидів відповідних металів. Термообробка проводилась протягом 2 годин при температурі 250 °С.

Контроль захисних властивостей пасивних плівок здійснювався методом краплинної проби [5]. Визначався індукційний період до появи чорної плями в місці нанесення на поверхню краплі індикаторного розчину плюмбум ацетату. Найстійкішою виявилася молібдатна пасивація, менш стійка хроматна і найменш стійка – оксидаалюмінієва.

Корозійні випробування зразків з різними видами пасивних плівок проводилися в гарячому і холодному гідростаті та в камері сольового туману [6]. Отримані результати наведено в таблицях 2, 3.

Таблиця 2

Результати корозійних випробувань в гарячому гідростаті

Гальванічний цинк					
Види захисних покриттів					
Цикли	Без покриття	Хроматне	Молібдатне	Оксидо-берилієве	Оксидо-алюмінієве
Перший	Корозія	Без змін	Одиночні крапки корозії	Одиночні крапки корозії	Окремі крапки корозії
П'ятий	Корозія	Без змін	Одиночні крапки корозії	Окремі крапки корозії	Одиночні крапки корозії
Десятий	Корозія	Без змін	Одиночні крапки корозії	Окремі крапки корозії	Плями корозії
Гарячий цинк					
Види захисних покриттів					
Цикли	Без покриття	Хроматне	Молібдатне	Оксидо-берилієве	Оксидо-алюмінієве
Перший	Сильна корозія	Без змін	Окремі крапки корозії	Окремі крапки корозії	Корозія
П'ятий	Сильна корозія	Окремі крапки корозії	Окремі крапки корозії	Окремі крапки корозії	Корозія
Десятий	Сильна корозія	Окремі крапки корозії	Окремі крапки корозії	Окремі крапки корозії	Корозія

Результати корозійних випробувань у камері сольового туману

Гальванічний цинк					
Види захисних покриттів					
Цикли	Без покриття	Хроматне	Молібдатне	Оксидо-берилієве	Оксидо-алюмінієве
Перший	Корозія	Без змін	Слабка корозія	Слабка корозія	Слабка корозія
Другий	Дуже сильна корозія	Слабка корозія	Корозія	Корозія	Корозія
Гарячий цинк					
Види захисних покриттів					
Цикли	Без покриття	Хроматне	Молібдатне	Оксидо-берилієве	Оксидо-алюмінієве
Перший	Корозія	Без змін	Слабка корозія	Слабка корозія	Слабка корозія
Другий	Дуже сильна корозія	Корозія	Корозія	Корозія	Корозія

Після десяти циклів випробувань у гарячому гідростаті на гальванічному цинку повністю стійка хроматна плівка, і приблизно однакові захисні властивості в молібдатної і оксидоберилієвої. Для гарячого цинку виявилися найбільш стійкими хроматна, молібдатна і оксидоберилієва плівки.

Після проведення випробувань у холодному гідростаті на зразках з гальванічним цинком найбільш стійким виявилось хроматне покриття, менш стійке – оксидоберилієве покриття. На зразках з гарячим цинком найбільш стійкими виявилися хроматне та оксидоберилієве. Оксидоалюмінієве не виявило достатніх захисних властивостей.

Тестування в камері сольового туману проводилося таким чином: кожен цикл складався з розпилення робочого розчину (5 % NaCl) впродовж 15 хв через кожні 45 хв на протязі 5 годин та наступного висихання впродовж 19 годин. Це жорсткі умови випробувань, які дозволяють швидко порівняти захисні властивості різних покриттів.

Як видно з наведених у таблицях результатів, оксидоберилієве покриття поводить себе прокитчно аналогічно молібдатному.

Для з'ясування електрохімічних властивостей поверхні зразків проведено поляризаційні вимірювання. Використовувався потенціостат П-5848 та цифрові комбіновані прилади Щ-4313. Швидкість розгортки потенціалу – 5 мВ/с. В якості робочого використовувався 1 М розчин Na_2SO_4 .

Як видно з рис. 1, «стандартні» хроматне, молібдатне та танатне покриття суттєво гальмують розчинення цинку (криві 2, 3, 4 відповідно). Значно меншою мірою це притаманне оксидоберилієвій та оксидоалюмінієвій плівкам (криві 5, 6).

Узагальнюючи сказане, треба відзначити, що електрофоретичний спосіб створення пасивних плівок на цинкових покриттях має як позитивні, так і негативні сторони. Плюсом є низька концентрація розчинів та малі витрати електроенергії, мінусом – нестабільність розчинів пасивації, потреба в додатковому обладнанні для електролізу та термообробки. Захисні властивості таких плівок поступаються хроматним і близькі до молібдатних.

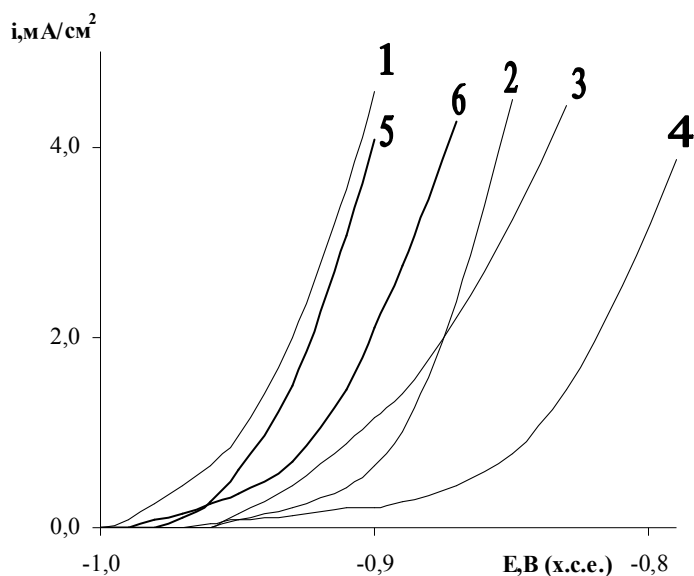


Рис. 1. Вольтамперограми розчинення цинку з захисними покриттями:
1 – без покриття; 2 – хроматне; 3 – молібдатне; 4 – танінове; 5 – оксидоберилієве;
6 – оксидоалюмінієве

Бібліографічні посилання

1. **Беленький М.А.** Электроосаждение металлических покрытий: Справочник / М.А.Беленький, А.Ф.Иванов. – М., 1985. – С. 131.
2. **Лошкарев Ю.М.** Электролитическое цинкование: Монография / Ю.М.Лошкарев, В.С.Коваленко – Д., 1993. – 224 с.
3. **Скнар Ю.Є.** Конверсійна обробка цинкових покриттів в розчинах, що містять танін: Автореферат дис. ... канд. техн. наук: 05.17.03/УДХТУ. – Д., 2006. – 18 с.
4. **Сайфуллин Р.С.** Защита поверхности серебра от потускнения / Р.С.Сайфуллин, Л.В.Зайцева, И.Н.Андреев // Защита металлов. – 1966. – Т. 2, № 5. – С. 571–575.
5. **ГОСТ 9.302–88.** Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля; Введ. 01.01.90. – М., 1988. – 64 с.
6. **Розенфельд И.Л.** Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов (Теория и практика) / И.Л.Розенфельд, К.А.Жигалова – М., 1966. – 347 с.

Надійшла до редколегії 18.05.08