

Ю.Є. СКНАР, канд. техн. наук, ДВУЗ УДХТУ, м. Дніпропетровськ

УТВОРЕННЯ КОНВЕРСІЙНОГО ПОКРИТТЯ НА ЦИНКУ У РОЗЧИНАХ ТАНІНУ

Запропоновано схему утворення конверсійного покриття на цинку у розчинах таніну та визначено склад одержуваної плівки, яка складається із сполук таніну з цинком та гідроксиду цинку.

The scheme of formation of conversional coating on zinc in tannin solution was proposed. The composition of coating which consist of tannin with zinc compounds and zinc hydroxide was obtained.

Захист цинкової поверхні від атмосферної корозії здійснюється шляхом обробки її у конвертуючих розчинах з утворенням хімічного захисного покриття. Загальноприйнятий процес хроматування із використанням сполук Cr(VI), зважаючи на високу токсичність, на сьогоднішній час є неприйнятним. У якості альтернативи хроматуванню необхідно відмітити процеси обробки цинку у розчинах на основі таніну [1, 2]. Утворювані в результаті танатної обробки цинку конверсійні покриття, мають добрі захисні та декоративні властивості, екологічно безпечні і під час утилізації не завдають шкідливої дії на навколишнє середовище.

Мета даної роботи полягала у встановленні схеми утворення конверсійної плівки на цинку у розчинах таніну та визначені складу одержуваного покриття. Визначення швидкості формування покриттів проводилось на електродіально оцинкованих зразках, які обробляли у конвертуючих розчинах. Площа зразка 50 см². Товщина цинкового осадку 10 мкм. Вольтамперні залежності одержані за допомогою потенціостата IPC-PRO.

Оскільки в процесі обробки в природно аерованому розчині таніну в діапазоні рН від 4 до 8 цинк кородує за електрохімічним механізмом:



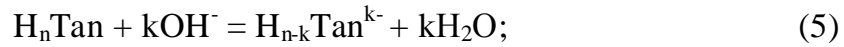
то за відсутності додаткових окиснювачів, реакціями супряженими з (1) можуть бути електровідновлення розчиненого кисню:



і електровідновлення іонів гідрогену:



Проте, при стаціонарному потенціалі, в досліджуваному діапазоні рН, швидкість реакції (3) незначна. Протікання реакцій (2) і (3) супроводжується підвищенням рН приелектродного шару, що призводить до зсуву рівноваги дисоціації слабкої кислоти (H_nTan) і усіх взаємозв'язаних реакцій:



Таким чином, плівкоутворюючі водорозчинні компоненти Zn^{2+} і H_nTan з підвищенням рН приелектродного шару перетворюються у важкорозчинні $\text{Zn}(\text{OH})_2$ і сполуку цинку з таніном, і формування конверсійного покриття відбувається внаслідок утворення, коагуляції і подальшої реструктуризації фазових частинок цих сполук (рис. 1).

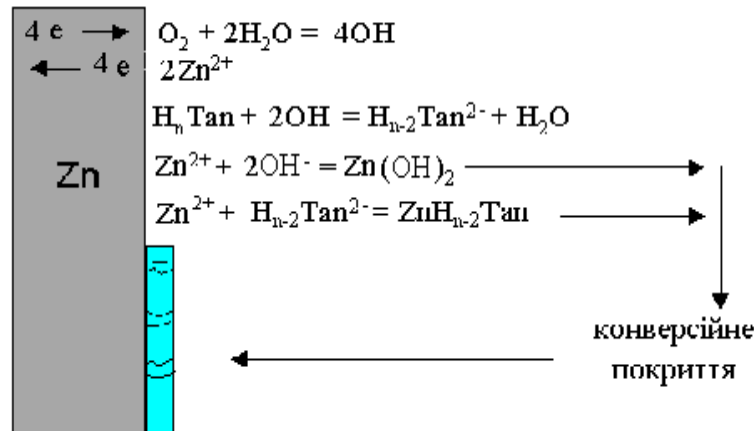


Рис. 1. Схема формування конверсійного покриття на цинку в розчині таніну

Дослідження складу сполуки цинку з таніном показало, що молярне співвідношення цинку до таніну у сполуці $\approx 5 : 1$. Вочевидь, взаємодія таніну з цинком відбувається із утворенням комплексу змінного складу і одержане співвідношення є усередненим.

У склад конверсійного покриття на цинку окрім сполуки таніну з цинком уходить гідроксид цинку. Про це свідчить пік відновлення гідроксиду

цинку при потенціалі $-1,58$ В на кривій 3 (рис. 2), одержаній при катодній поляризації цинкового електроду з танатним конверсійним покриттям у 5 %-вому розчині NaCl. Ідентифікація піку проведена при співставленні вольтамперограм цинкових електродів з танатним покриттям (рис. 2, крива 3) та гідроксиду цинку (рис. 2, крива 2), одержаного при анодному розчиненні цинкового електроду в буферному розчині із рН 8,2. Перший пік при потенціалі $-1,3$ В, який присутній на всіх кривих рис. 2, ймовірно, відповідає відновленню поверхневого окислу цинку.

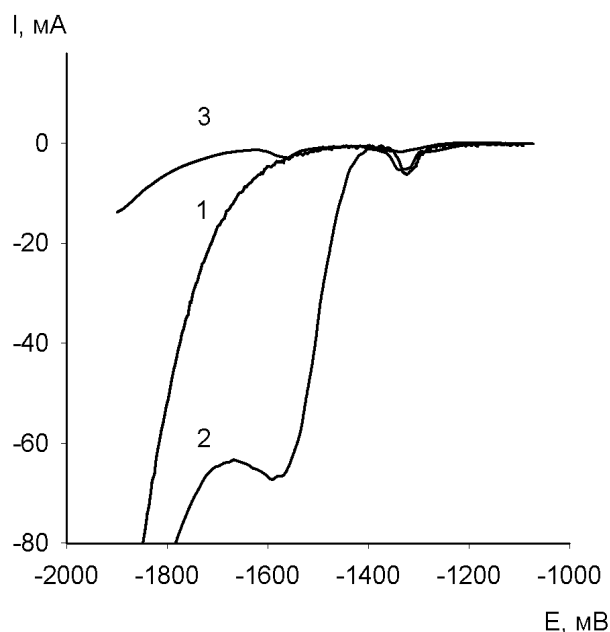


Рис. 2. Поляризаційні криві у розчині 5 % NaCl:

- 1 – цинкового електроду; 2 – цинкового електроду з гідроксидом цинку;
3 – цинкового електроду з конверсійним покриттям, одержаним у розчині 2 г/л таніну упродовж 5 хвилин та витриманого на повітрі упродовж доби; $T = 298$ К

Кінетика утворення конверсійного покриття залежить від умов обробки цинкової поверхні. Швидкість утворення конверсійного покриття зростає з підвищенням концентрації таніну (рис. 3). Однак, для розчинів з концентрацією таніну більше ніж 4 г/л, збільшення часу обробки понад 30 секунд призводить до гальмування утворення покриття внаслідок блокування поверхні малопористою плівкою. Збільшення температури конвертуючого розчину сприяє більш інтенсивному зростанню захисної плівки в початковий період експозиції цинкової поверхні. З підвищенням рН розчину має місце збільшення концентрації таніну в аніонній формі, що призводить до більш інтен-

сивного формування конверсійного покриття. А в розчині таніну з рН 6, через малу поруватість плівки, що утворюється в початковий момент, цинкова поверхня блокується і подальше формування покриття практично припиняється.

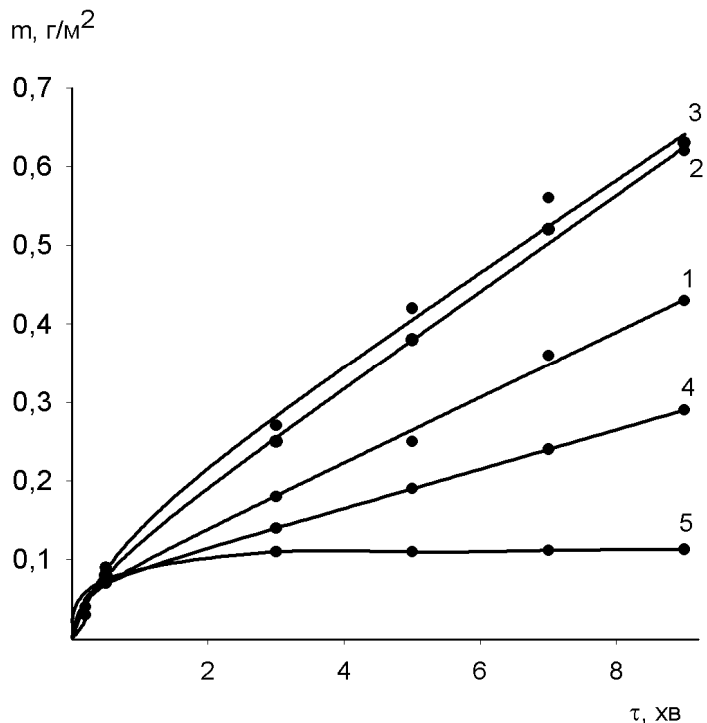


Рис. 3. Залежність зміни маси конверсійного покриття від часу витримування цинкового електрода в розчині таніну концентрацією:
1 – 1г/л; 2 – 2г/л; 3 – 4 г/л; 4 – 4,5 г/л; 5 – 5 г/л; T = 298 К

Таким чином, виходячи з схеми утворення та складу конверсійного покриття на цинку, одержуваного із розчину таніну, можна бачити, що змінюючи такі параметри, як концентрація таніну, рН розчину, час обробки, вводячи до складу конвертуючого розчину окисники можна керувати процесом формування захисної плівки і одержувати покриття із прогнозованими властивостями.

Список літератури: 1. Пат. 6027578 США, МКИ С 23 С 22. Non-chrome conversion coating / Michael Marzano; Ravco, Inc. – № 094262; Заявл. 09.06.98; Опубл. 22.02.00, НКИ 148/243.
2. Скар Ю.Е. Танатные конверсионные покрытия цинковой поверхности / Ю. Е. Скар, Ф.И. Данилов // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 1. – С. 99 – 102.

Надійшла до редколегії 27.11.09