

УДК 620.193.46: 620.197.2:

Тарасевич А. В., Дылейко Д. М., Матыс В. Г., Жарский И. М.  
( БГТУ, Минск)

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА В РАСТВОРАХ ПАССИВАЦИИ И ПРОМЫВНЫХ ВОДАХ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЦИНКОВАНИЯ**

В настоящее время на территории Беларуси и стран СНГ при пассивации цинковых покрытий используют Cr-содержащие растворы. Однако соединения шестивалентного хрома экологически небезопасны, так как являются сильными канцерогенами, относятся к 3-му классу опасности. Поэтому разработка бесхромовой пассивации оцинкованных деталей является актуальной темой в наши дни.

В работах, связанных с разработкой альтернативных способов пассивации цинковых покрытий, сталкиваются с необходимостью определения концентрации растворившегося в растворе пассивации цинка, когда концентрации элемента составляют 1-100 мкг/л.

Благодаря низкому порогу чувствительности метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять концентрацию растворившегося металла начиная с 1 мкг/л. Процесс анализа состоит из двух основных стадий: электрохимического концентрирования (накопления) определяемого вещества и последующего электрохимического растворения.

Метод инверсионной вольтамперометрии позволяет определять несколько веществ в одном и том же растворе. Так, если проводить накопление при потенциале электроосаждения наиболее отрицательного компонента, то происходит одновременное концентрирование нескольких компонентов. При растворении получается несколько пиков, высота которых пропорциональна содержанию каждого компонента в анализируемом растворе.

Измерения проводились на аналитическом анализаторе АВА-3. Это трёхэлектродная ячейка, состоящая из индикаторного углесталлового ртутно-пленочного электрода, хлоридсеребряного электрода сравнения и платинового вспомогательного электрода [1].

Один измерительный цикл, результатом которого является вольтамперная кривая (рис.1), включает в себя автоматически следующие друг за другом стадии. В зависимости от типа процессов, протекающих на определенной стадии, традиционно различают стадии регенерации, накопления, успокоения и измерения. Каждая стадия имеет свои характеристики:

– на стадии регенерации происходит электрохимическое восстановление (очистка) торцевой поверхности индикаторного электрода при постоянном потенциале. Потенциал 100 В, время 10 с, перемешивание отсутствует;

– на стадии накопления происходит электрохимическое концентрирование определяемых элементов в приповерхностном слое индикаторного электрода при постоянном потенциале. Потенциал -1450 В, время 60 с, раствор перемешивается за счёт вращения индикаторного электрода;

– на стадии успокоения происходит стабилизация анализируемого раствора при постоянном потенциале. Потенциал -1400 В, время 10 с, перемешивание отсутствует;

– на измерительной стадии происходит регистрация вольтамперной кривой при развертке потенциала на индикаторном электроде. Потенциал индикаторного электрода изменяется с заданной скоростью в диапазоне от значения потенциала стадии успокоения до значения потенциала стадии регенерации. Скорость развертки потенциала 500 мВ/с.

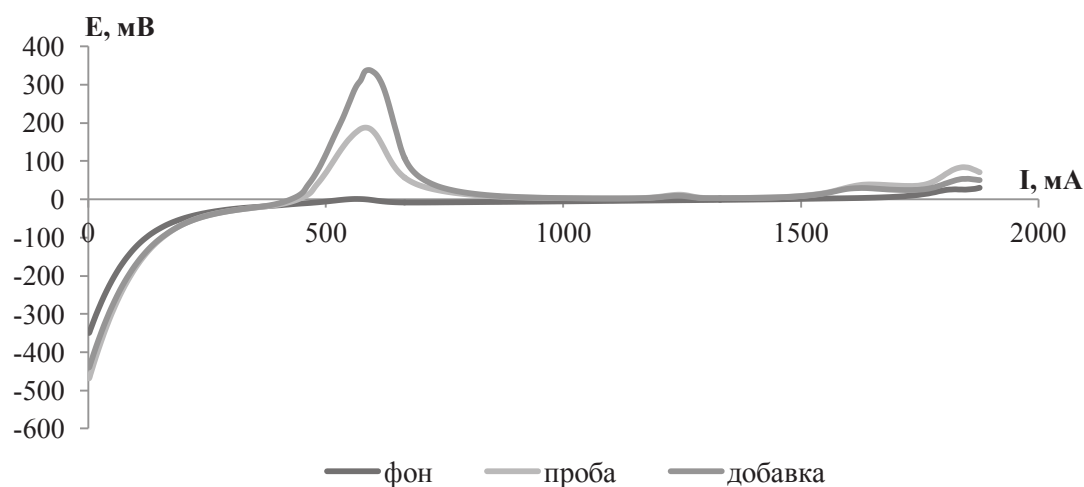


Рис. 1 – Поляризационная кривая метода ИВА в ванадийсодержащем растворе пассивации

После регистрации вольтамперной кривой заканчивается один измерительный цикл, за которым начинается следующий цикл.

Был проведён ряд исследований, результатом которых был расчёт удельного растворения ( $q_m$ ) гальванического цинкового покрытия во время пассивации, а также расчет скорости коррозии ( $K_m$ ) цинкового покрытия после бесхромовой пассивации в ходе ресурсных коррозионных испытаний выдержкой в 5% NaCl.

*Влияние состава растворов.* В ходе эксперимента были проведены анализы растворов пассивации цинка, с целью определения остаточной концентрации металла. Было проведено исследование от 3 до 5 проб каждого раствора. Объем пробы – 10 мл. Концентрация добавки – 1 мг/л. Обработанная площадь – 32 см<sup>2</sup> (табл. 1).

Таблица 1 – Состав растворов пассивации цинка

№ раствора	Состав раствора, моль/л		Концентрация цинка в растворе, мг/л
	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	
1	0,01	0,03	19,22
2	0,03	0,03	7,26
3	0,03	0,09	11,16
4	0,01	0,09	8,99

Среднее удельное растворение ( $q_m$ ) цинка в растворе пассивации:

$$q_m = (0,60063 + 0,22688 + 0,3488 + 0,28094) / 4 = 0,3643 \text{ г/м}^2.$$

Таблица 2 – Матрица планирования полного факторного эксперимента 2<sup>2</sup>

№ раствора	C(NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> )	x <sub>1</sub>	C(NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	x <sub>2</sub>
1	0,01	-1	0,03	-1
2	0,03	1	0,03	-1
3	0,03	1	0,09	1
4	0,01	-1	0,09	1

Результатом полного факторного эксперимента 2<sup>2</sup> стало уравнение влияния концентрации компонентов на изменение удельного растворения с учётом значимости:

$$q_m = 0,3643 - 0,0765 \cdot x_1 + 0,1104 \cdot x_1 \cdot x_2$$

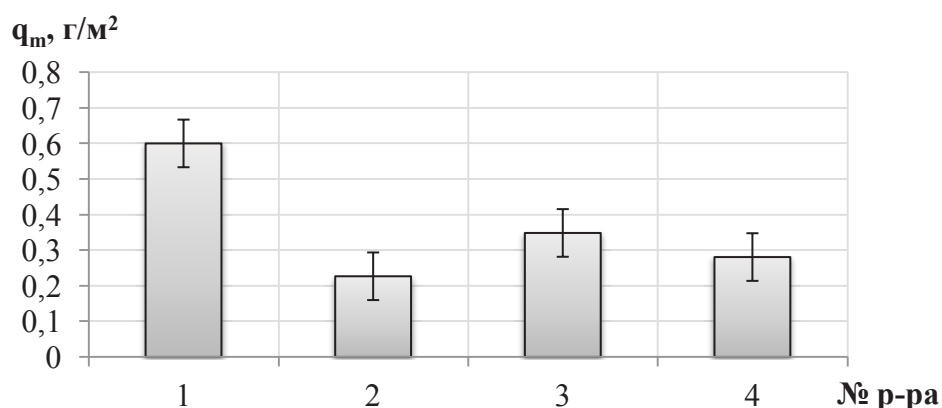


Рис. 2 – Удельное растворение цинка

*Определение растворения цинка в зависимости от обработанной площади поверхности.* Состав раствора:  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  – 0,01 моль/л,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  – 0,03 моль/л. Образец: шайба, суммарной площадью  $10 \text{ см}^2$ , объем раствора – 100 мл. Результаты анализа растворов приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Определение концентрации цинка в растворе пассивации

$S, \text{см}^2$	$C, \text{мг/л}$	$m, \text{г}$	$q_m, \text{г/м}^2$
10	6,2911	0,629	629,11
20	16,494	1,65	824,7
30	14,668	1,47	488,9333
40	22,705	2,27	567,625
50	26,225	2,62	524,5

Построим зависимость массы цинка от обработанной площади (рис.3).

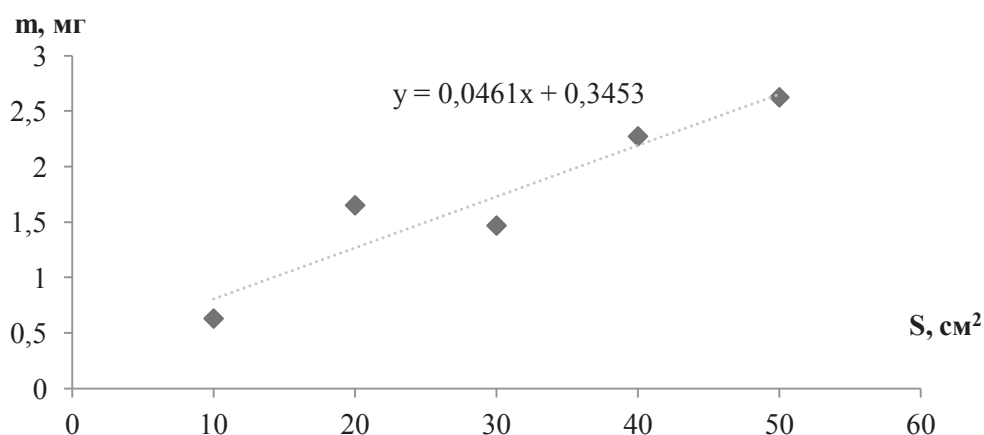


Рис. 3 – Зависимость массы цинка от обработанной площади

Из коэффициента  $b$  определим среднее удельное растворение, равное  $0,461 \text{ г/м}^2$ .

Преимущество метода заключается в высоких пределах чувствительности, но, здесь же возникает недостаток – высокие требования к чистоте посуды и реактивов.

Растворы пассивации с разным составом имели различный отклик в ходе электролиза. Наименьшую погрешность удалось получить для раствора пассивации цинка с составом:  $0,03 \text{ моль/л NH}_4\text{VO}_3$ ,  $0,09 \text{ моль/л NaH}_2\text{PO}_4$ . В результате статистической обработки, было выявлено, что с уменьшением концентрации  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  растет масса растворившегося цинка. Дигидрофосфат натрия оказывает влияние лишь в совокупности с концентрацией ванадата аммония.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство к эксплуатации: Анализатор вольтамперометрический АВА – 3 // НПП «Буревестник»: Санкт-Петербург – с. 97.