

ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Во многих отраслях промышленности применение сплавов представляет больший интерес, чем индивидуальных металлов. Это относится и к электрохимически осаждаемым покрытиям.

Бронза представляет собой сплав меди, где в качестве легирующего элемента не выступают цинк или никель. Наиболее широкое применение в гальванике нашли оловянные бронзы. Электролитические покрытия бронзой обладают рядом положительных качеств, характерных для металлургических оловянных бронз, таких как износостойкость, устойчивость к коррозии, декоративный внешний вид и другие.

Для большинства существующих электролитов для нанесения меди и различных медных сплавов часто встречается такая проблема, как контактное осаждение меди при погружении стальной детали в раствор в отсутствие катодной поляризации. Такое неконтролируемое выделение меди впоследствии становится причиной плохой адгезии осаждаемых покрытий, а также в результате этого процесса происходит загрязнение электролита ионами железа, что отрицательно влияет на работу многих электролитов.

При разработке щелочного бесцианидного электролита бронзирования на основе нитрилотриметилфосфоновой кислоты (НТФ) было отмечено, что на поверхности стального электрода контактное выделение меди не наблюдается даже при длительной выдержке стали в электролите, хотя в соответствии с литературными данными о константах нестойкости [1] такое выделение возможно.

Данная работа посвящена изучению процессов, протекающих в растворах на основе компонентов бесцианидного щелочного электролита на стальной поверхности, которые ведут к ингибированию контактного восстановления меди.

Результаты эксперимента

Исследования проводились в растворах следующего состава:

Раствор 1: 0,25М НТФ, рН 10;

Раствор 2: 0,25М НТФ, 0,11М $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, рН 10.

Для проведения поляризационных исследований использовали потенциостат IPC-Pro MF (Россия). В качестве рабочего электрода использовался образец из углеродистой стали марки 08пс площадью 1

см². Непосредственно перед проведением эксперимента стальной образец шлифовали абразивной бумагой Р-1000 и полировали пастой ГОИ, после чего обезжиривали венской известью и активировали в 5%-ном растворе серной кислоты. После каждой операции подготовки поверхности образец промывали дистиллированной водой. В качестве электрода сравнения использовался хлорид-серебряный электрод, а вспомогательным электродом служил платиновый анод площадью 3 см². Эксперименты проводили при температуре растворов 20 и 55°С, в условиях отсутствия перемешивания раствора, а также при перемешивании магнитной мешалкой при частоте 700 об/мин.

Для оценки поведения стали в растворах фосфорорганического соединения были получены данные по величине бестокового потенциала электрода (рис. 1). Видно, что в растворе лиганда (рис. 1А, кр. 1) потенциал стального электрода смещен на 200 мВ в отрицательную область по сравнению с фоновым раствором (пунктирная линия на рис. 1А). Перемешивание раствора и его нагрев приводят к еще большему сдвигу потенциала электрода в отрицательную область (на 300 мВ), что может быть связано наличием диффузионных ограничений в приграничной области.

Введение в раствор ионов меди оказывает значительное влияние на величину потенциала стального электрода (рис. 1Б). Хотя контактного восстановления меди на поверхности стали визуально не наблюдалось, потенциал в растворе 2 во всех изученных условиях значительно смещается в положительную область по сравнению с раствором без меди, но все же остается отрицательнее потенциала медного электрода в этом растворе (пунктирная линия на рис. 1Б). Рост температуры усиливает смещение потенциала в положительную область. А перемешивание ни в холодном, ни в горячем растворе влияния на величину потенциала практически не оказывает, что объясняется отсутствием диффузионных ограничений по ионам меди в растворе.

Согласно литературным данным растворяющееся железо может вытеснять медь из комплексного иона по механизму электрофильного замещения [2]. Так как контактное восстановление меди на поверхности стали визуально не наблюдалось, фиксируемое смещение потенциала может свидетельствовать об образовании адсорбционных пассивирующих пленок, в состав которых могут входить соединения одно- и двухвалентной меди, соединения железа, а также молекулы лиганда (НТФ).

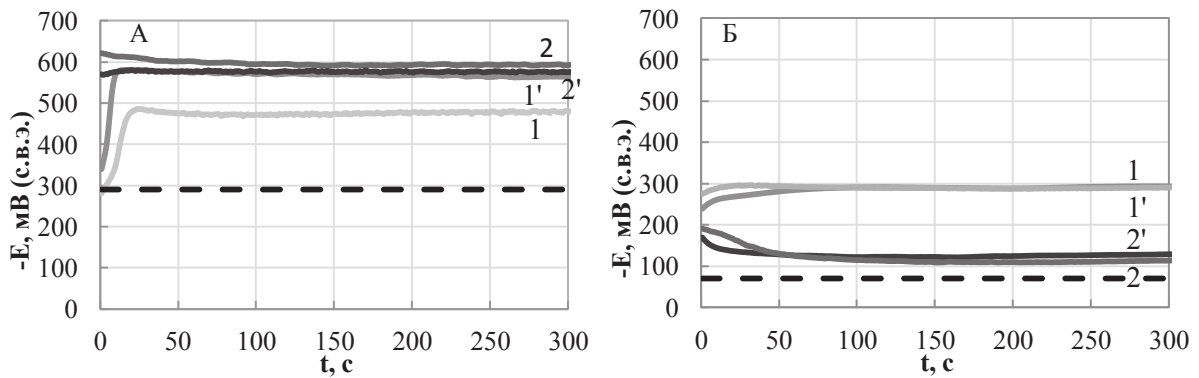


Рис. 1. Хронопотенциограммы стального электрода

А – раствор 1
 Б – раствор 2
 1, 1' – 20⁰С; 2, 2' – 55⁰С
 1, 2 – без перемешивания
 1', 2' – при перемешивании

Для тех же растворов были получены диаграммы коррозии стали, на основании которых были определены токи коррозии (рис.2). Снижение величины тока коррозии сопровождается смещением потенциала коррозии в область более отрицательных значений (рис.2 А), что согласуется с результатами измерений бестокового потенциала стального электрода в этом растворе (рис1 А).

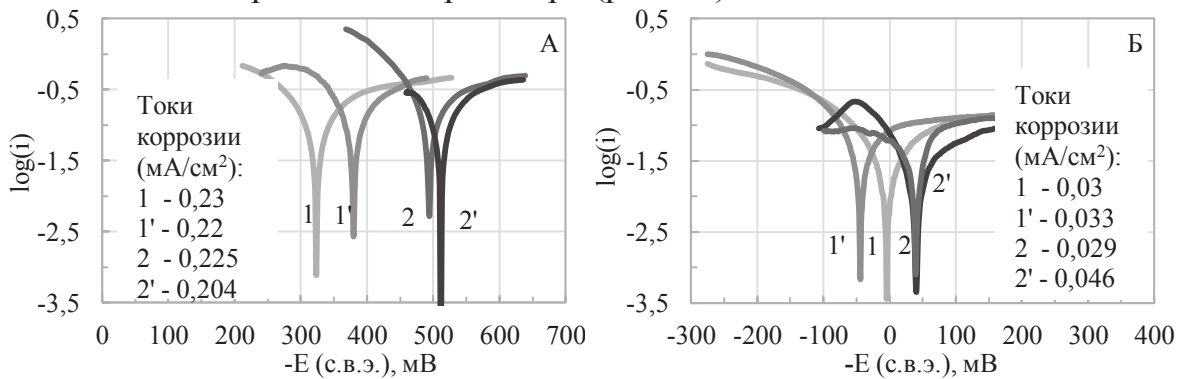


Рис.2 Диаграммы коррозии стального электрода

А – раствор 1
 Б – раствор 2
 1, 1' – 20⁰С; 2, 2' – 55⁰С
 1, 2 – без перемешивания
 1', 2' – при перемешивании

Введение ионов меди в раствор приводит к резкому снижению скорости коррозионных процессов (рис.2 Б). Перемешивание раствора приводит к небольшому росту коррозионных токов. В отсутствие нагревания рост тока коррозии сопровождается смещением

потенциалов коррозии в отрицательную сторону, а при нагревании потенциал коррозии практически не изменяется при всех изученных условиях.

Наличие адсорбционной пленки на поверхности стального образца, выдержанного в растворе 2 при температуре 55⁰С, подтверждают результаты РФЭС-анализа. XPS-спектры выявили на поверхности образца соединения одно- и двухвалентной меди, а также окисленные формы железа, фосфора и калия (таблица 1). Это указывает на то, что участие в формировании пассивных пленок кроме меди также принимают молекулы лиганда и продукты растворения железа.

Таблица 2. Результаты РФЭС анализа

Элемент	Содержание, % ат.
Углерод	62,19
Кислород	27,43
Азот	3,33
Фосфор	0,77
Железо	4,08
Медь	1,48
Калий	0,73

Выводы:

1. Установлено, что ингибирование процесса контактного выделения меди обусловлено формированием на поверхности стали пассивирующих адсорбционных пленок
2. Установлено, что в состав пассивирующих слоев входят соединения одно- и двухвалентной меди, железо, фосфор, калий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Veronique Deluchat, Jean-Claude Bollinger, Bernard Serpaud, Claude Caultet. Divalent cations speciation with three phosphonate ligands in the pH-range of natural waters, *Talanta*. – France, 1996.
2. V.V. Elkin, A.I. Marshakov, A.A. Rybkina, M.A. Maleeva, Interpretation of the impedance with negative capacitance and constant phase elements on iron electrode in weakly acid media, *Elektrokhimiya*, 2011, 47, no. 2, 147-158