

АНОДНАЯ ОБРАБОТКА ОЛОВА В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© Е.А.Беляновская, Д.А.Головко, Ф.И.Данилов

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск

Поступило в Редакцию 24 марта 2006 г.

Изучены процессы формирования анодных пленок на поверхности олова в растворах гидроксида натрия. Установлен оптимальный режим скоростного анодирования, позволяющий сформировать конверсионные покрытия с высокой коррозионной стойкостью.

Стандартные технологии производства электролитически луженой жести предусматривают финишную обработку ее поверхности, которую проводят в растворах хромовой кислоты или дихромата натрия [1, 2]. Эти соединения являются высокотоксичными и, следовательно, экологически опасными. В последние годы в связи с ужесточением экологических норм в ряде стран ведется интенсивный поиск снижения токсичности используемых растворов. Однако разработанные электролиты имеют, к сожалению, сложный состав, а финишная обработка в них обладает, как правило, высокой энергоемкостью и низкой интенсивностью [3–5], что затрудняет ее включение в технологический цикл производства луженой жести. Альтернативой традиционным хроматным покрытиям могут служить пленки, образующиеся при анодной обработке олова в щелочных электролитах [6–12]. Практическая реализация процесса анодирования предполагает знание факторов, влияющих на формирование устойчивых пленок.

В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию процессов формирования анодных пленок на олове и их функциональных свойств.

Экспериментальная часть

Процессы, протекающие при анодной поляризации Sn, исследовали с помощью вольтамперометрии при линейной развертке потенциала. Скорость развертки потенциала составляла $0.01 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$. Электрохимические измерения проводили в растворах гидроксида натрия марки ос.ч. Регистрацию вольтамперограмм осуществляли с помощью комплекта потенциостата ПИ-50-1.1 [13]. Перед измерениями поверхность рабочего электрода обрабатывали по методике, предложенной в работе [9].

Испытания коррозионной стойкости анодных пленок проведены методом регистрации кривых самопроизвольной активации [9–11] в растворах 3 мас% NaCl, 0.5 м. NaOH, 0.5 м. H_2SO_4 , буферных растворах уксусной и лимонной кислот. В качестве критерия защитной способности при этом использовано

время активации τ_a , в течение которого пленка разрушается в коррозионно-активной среде, что приводит к смещению потенциала до стационарной величины, соответствующей поверхности, свободной от оксидов. Устойчивость пленок тестировали также традиционным способом по методике [14] в кипящих сульфидсодержащих растворах уксусной кислоты двух составов: 0.52 м. $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.01 \text{ м. Na}_2\text{S}$ (I) и в более жестких условиях – 2.08 м. $\text{CH}_3\text{COOH} + 0.01 \text{ м. Na}_2\text{S}$ (II). Оценку защитных свойств конверсионных покрытий проводили по появлению темно-коричневых сернистых соединений олова.

Все потенциалы рабочих электродов измерены и приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ1-М3.1 в насыщенном растворе хлорида калия. Температуру электролита $298 \pm 0.2 \text{ К}$ поддерживали с помощью ультрагермостата U-4.

На рис. 1 представлены поляризационные кривые, снятые в катодном направлении после предварительной анодной обработки оловянного электрода при различных потенциалах. Как видно, после обработки в интервале потенциалов $-0.92 \div -0.52 \text{ В}$ (рис. 1, а–в) на вольтамперограммах наблюдаются максимумы анодного тока и катодный пик при $E \approx -1.1 \text{ В}$. После обработки при более положительных потенциалах $-0.32 \div -0.08 \text{ В}$ (рис. 1, г–е) пик, соответствующий образованию соединений Sn(IV), не зарегистрирован, причем после анодирования при $E \geq -0.08 \text{ В}$ не обнаружены максимумы как анодного растворения, так и катодного восстановления. Аналогичные закономерности наблюдаются на циклических вольтамперограммах системы Sn–NaOH.

Установленные закономерности можно объяснить, очевидно, тем, что интермедиатом при окислении олова до Sn(IV) является, как известно [15–18], гидроксид олова(II), который восстанавливается при $E \approx -1.1 \text{ В}$. При более положительных потенциалах $E > -0.5 \text{ В}$, как следует из результатов исследования поверхности оловянного электрода методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [19], происходит дегидратация анодной пленки, состоящей из гидроксидов Sn(II) и Sn(IV). Образующиеся при

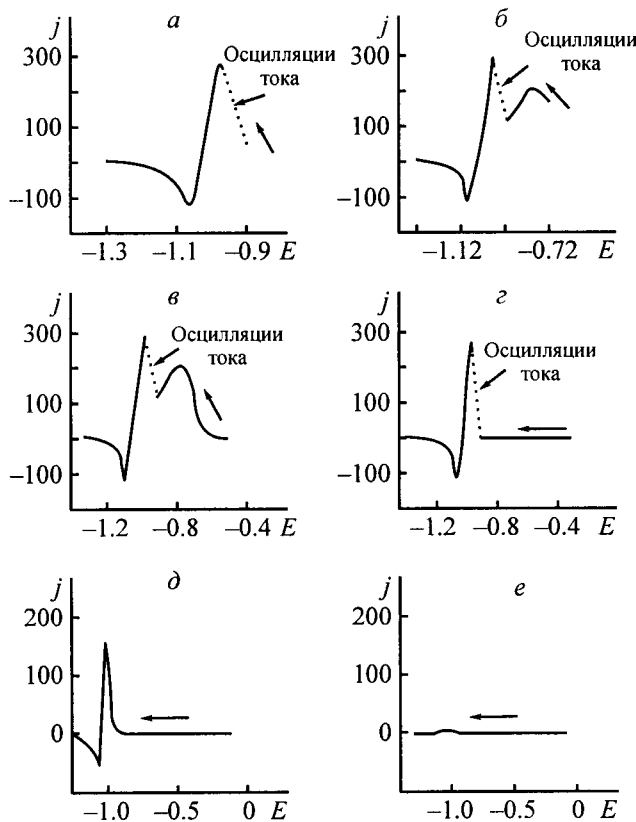


Рис. 1. Вольтамперограммы оловянного электрода в 0.5 м. NaOH (298 K), анодированного в течение 10 с при различных потенциалах.

j – плотность тока ($A \cdot m^{-2}$), E – потенциал (В).

E (В): а – -0.92 , б – -0.72 , в – -0.52 , з – -0.32 , д – -0.12 , е – -0.08 .

этом оксиды, по-видимому, электрохимически устойчивы и катодно не восстанавливаются в интервале потенциалов $-1.1 \div -0.5$ В.

Можно предположить, что увеличение содержания оксида Sn(IV), более устойчивого по сравнению с соединениями Sn(II), в поверхностной пленке должно приводить к улучшению ее коррозионной стойкости, а покрытия, полученные при анодировании олова, можно использовать в качестве защитных. Очевидно, что промышленные процессы анодирования оловянных покрытий следует осуществлять в условиях, исключающих образование гидратированных оксидов олова(II). Для управления процессом анодной обработки и оптимизации его режима необходимо выявить факторы, способствующие формированию коррозионно-стойких покрытий. Расширение области активного растворения, которое проявляется в увеличении анодных максимумов тока и количества электричества, им соответствующего, происходит при повышении концентрации гидроксид-ионов или температуры электролита. Для уменьшения скорости растворения пассивных пленок анодирование про-

водили в электролитах с низкой концентрацией гидроксид-ионов при пониженной температуре.

Известно, что повышение функциональных свойств конверсионных пленок на олове можно ожидать при введении в электролит пленкообразующих неорганических веществ [20, 21]. В связи с этим проведено исследование влияния добавок карбоната, вольфрамата, силиката и фосфата натрия на анодные вольтамперограммы оловянного электрода.

В присутствии карбоната натрия анодные максимумы тока и количество электричества Q , им соответствующее, практически не изменяются по сравнению с 0.5 м. NaOH. Напротив, добавка вольфрамата, силиката и фосфата натрия приводит к снижению и максимальных плотностей тока, и Q . При этом для реакций в области выделения кислорода в присутствии вольфрамат-, силикат- или фосфат-ионов наблюдается повышение перенапряжения по сравнению с раствором NaOH.

Тем не менее обнаруженные эффекты незначительны и не позволяют сделать однозначный вывод о защитных свойствах формируемых пленок. Поэтому для оптимизации процессов анодирования оловянных поверхностей в щелочных электролитах необходимы другие методы, позволяющие контролировать свойства формируемых пленок. Очевидно, в качестве критерия оптимизации целесообразно использовать их коррозионную стойкость. Время активации оловянных электродов в 0.5 м. NaOH, анодированных при $E = 3.0$ В в течение 2 с в 0.5 м. растворе NaOH, содержащем различные добавки (0.5 моль·л $^{-1}$), приведено ниже:

Добавка	–	CO_3^{2-}	WO_4^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
τ_a , с	64	64	160	735	105

Как показали результаты проведенных испытаний, добавка карбоната натрия практически не изменяет время активации τ_a по сравнению с базовым электролитом. В присутствии вольфрамата или фосфата натрия время активации анодированного оловянного электрода несколько увеличивается. Тем не менее конверсионные покрытия, сформированные при скоростном анодировании в растворах 0.5 м. NaOH + 0.5 м. Na_2WO_4 и 0.5 м. NaOH + 0.5 м. Na_3PO_4 , так же как и в 0.5 м. NaOH и в 0.5 м. NaOH + 0.5 м. Na_2CO_3 , при испытаниях в традиционных условиях не тормозят появление сернистых соединений олова. Очевидно, коррозионная стойкость анодных пленок, полученных при обработке в этих электролитах, не удовлетворяет существующим требованиям.

Время активации оловянного электрода, анодированного в растворе 0.5 м. NaOH + 0.5 м. Na_2SiO_3 , превосходит τ_a обработанного в базовом электролите примерно на порядок. Пленки, образовавшиеся

при скоростной анодной обработке в щелочных силикатсодержащих электролитах, тормозят выделение сернистых соединений олова не только в традиционных (мягких), но и в более жестких условиях.

Значительное улучшение коррозионной стойкости анодных пленок в силикатсодержащих электролитах объяснено включением соединений кремния в формируемое покрытие, что подтверждают результаты качественного анализа. Вероятно, на электроде происходит образование силикатов олова [22].

В качестве регулятора свойств оксидно-гидроксидных покрытий могут быть использованы и органические соединения. Так, добавка в электролит анодирования полиэтиленгликоля, как известно [23], селективно адсорбирующегося на окисленной поверхности олова, позволяет повысить время активации примерно в 2 раза. Вероятно, присутствие полимерных флокулянтов благоприятно изменяет коллоидно-химические условия формирования оксидно-гидроксидной пленки и сказывается на повышении времени активации.

На основе установленных закономерностей разработан электролит скоростного анодирования оловянных покрытий следующего состава (моль·л⁻¹): NaOH – 0.25–0.50, Na₂SiO₃ – 0.25–1.0 [оптимальный состав (моль·л⁻¹): NaOH – 0.25–0.5, Na₂SiO₃ – 0.75–1.0], который может дополнительно содержать 1–2 г·л⁻¹ полиэтиленгликоля [11]. Коррозионно-стойкие конверсионные покрытия в нем формируются при плотностях тока 500–1000 А·м⁻² и низких температурах, не превышающих 298 К.

При сравнительных испытаниях защитных свойств пленок, полученных при анодной обработке в силикатсодержащих электролитах и путем традиционного катодного хромирования [2], установлено, что время активации хромированного электрода значительно меньше, чем анодированного (рис. 2). При этом потенциалы анодно обработанных в щелочных силикатсодержащих растворах электродов более положительны по сравнению с хромированными образцами (рис. 2, кривые 1, 2). Близость потенциалов хромированных и немодифицированных электродов свидетельствует о пористости пленок, образующихся при данной обработке (рис. 2, кривые 2, 3). Более того, устойчивость в растворах хлорида натрия предлагаемых анодных пленок значительно улучшается при хранении анодированных образцов [24].

Согласно результатам проведенных испытаний в традиционном растворе 0.52 м. CH₃COOH + 0.01 м. Na₂S, рекомендованном в работе [14], сульфиды олова не обнаружены как на образцах, окисленных в хроматных средах, так и на образцах, анодированных в щелочных силикатсодержащих электролитах,

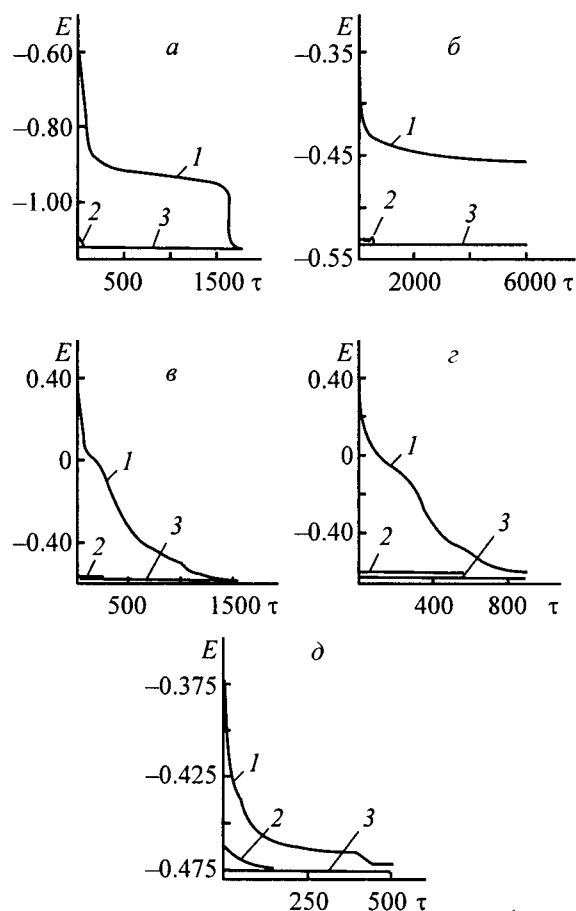


Рис. 2. Кривые самопроизвольной активации оловянного электрода в 0.5 м. NaOH (а), 3%-ном NaCl (б), 0.5 м. CH₃COOH + 0.5 м. CH₃COOK (в), 0.5 м. C₆H₅O₇H₃ + 0.5 м. C₆H₅O₇Na₃ (г) и 0.5 м. H₂SO₄ (д), предварительно обработанного различными методами.

E – потенциал (В), τ – время (с).

Метод обработки: 1 – анодирование в щелочном силикатсодержащем электролите в течение 2 с [11], 2 – катодное хромирование в течение 2 с [2]; 3 – без обработки.

что указывает на сплошность сформированных пленок. Очевидно, что при повышении концентрации уксусной кислоты до 2.08 моль·л⁻¹ скорость растворения оксидно-гидроксидных покрытий увеличивается. После испытаний в растворе 2.08 м. CH₃COOH + 0.01 м. Na₂S предварительно химически или катодно хромированные образцы покрыты налетом SnS. Пленки, полученные при скоростной обработке ($\tau_n = 2$ с) в растворах, содержащих силикат-ионы и полиэтиленгликоль, тормозят образование сернистых соединений на поверхности анодированных электродов, что свидетельствует о высоких защитных свойствах полученных покрытий.

Таким образом, коррозионная стойкость конверсионных покрытий, сформированных на олове при скоростной анодной обработке, не только удовлетворяет существующим требованиям, но и значительно превосходит традиционные хроматные.

Выводы

1. При анодной обработке олова в щелочных электролитах могут быть получены пленки, обладающие высокой устойчивостью в агрессивных средах, причиной которой является формирование конверсионных покрытий, состоящих преимущественно из оксида SnO_2 .
2. Коррозионную стойкость конверсионных покрытий, образующихся при скоростной анодной обработке, можно улучшить, введя в электролит анодирования силикат, вольфрамат или фосфат щелочного металла и(или) органическое соединение, которое селективно адсорбируется на гидратированных оксидах олова. Улучшение защитных свойств анодных пленок в присутствии Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 и Na_2WO_4 связано с включением ионов SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} и WO_4^{2-} в формируемое покрытие. Наиболее эффективной добавкой из использованных соединений является силикат натрия.
3. Разработаны рекомендации к составлению электролита скоростного анодирования. Установлены оптимальный состав электролита и режим анодной обработки.
4. Защитные свойства сформированных по предложенной технологии пленок соответствуют действующим стандартам и не только не уступают, но и значительно превосходят традиционные хроматные покрытия.

Список литературы

- [1] Черняховская И.А., Вилкул С.В., Черкасский Р.И., Кушнарев А.В. // Пр-во проката. 2000. № 5. С. 19–21.
- [2] Кацер И.М., Илалова Р.Х., Гуляева Г.С. и др. // Сталь. 1984. № 11. С. 73–75.
- [3] Парамонов В.А., Филатова Н.Г. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 3. С. 295–298.
- [4] Пат. 1445352 ЕПВ. МПК⁷ С 25 D 11/34. Метод формирования пассивационного слоя на детали, имеющей поверхность, покрытую оловом.
- [5] Пат. 5498300 США, МКИ⁶ С 23 С 22/10, С 23 С 22/23. Состав и способ обработки поверхности электролитически луженой жести.
- [6] Левин А.И., Простаков М.Е., Кочергин В.П. // ЖФХ. 1960. Т. 34. № 5. С. 1117–1120.
- [7] Левин А.И., Простаков М.Е., Кочергин В.П. // ЖПХ. 1960. Т. 33. № 9. С. 2102–2108.
- [8] Левин А.И., Простаков М.Е. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1963. Т. 8. № 5. С. 524–529.
- [9] Головки Д.А., Беляновская Е.А. // Вопр. химии и хим. технологии. 1999. № 1. С. 84–87.
- [10] Головки Д.А., Беляновская Е.А., Данилов Ф.И. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2000. № 1. С. 307–310.
- [11] Пат. 49220 Украина, МПК⁷ С 25 D 11/34. Электролит для анодной финишной обработки оловянных покрытий.
- [12] Головки Д.А., Беляновская Е.А. // Вопр. химии и хим. технологии. 1999. № 1. С. 83–84.
- [13] Головки Д.А., Беляновская Е.А., Криворучко В.М., Данилов Ф.И. // Материалы IV Междунар. конф. «Проблемы коррозии и противокоррозионной защиты материалов» (Коррозия 98). Львов, 1998. С. 448–450.
- [14] Виткин А.И. Производство электролитически луженой жести. М.: Металлургиздат, 1959. 309 с.
- [15] Нгуен Дык К., Сухотин А.М. // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1818–1821.
- [16] Нгуен Дык К., Сухотин А.М. // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1737–1743.
- [17] Рейнхверц М.Д., Сергеева Н.А. // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 11. С. 1862–1868.
- [18] Huang B.X., Tornatore P., Li Y.-S. // Electrochim. Acta. 2000. V. 46. N 5. P. 671–679.
- [19] Ansell R.O., Dickinson T., Povey A.F., Sherwood P.M.A. // J. Electrochem. Soc. 1977. Vol. 124. N 9. P. 1360–1364.
- [20] Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
- [21] Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
- [22] Головки Д.А., Беляновская Е.А., Данилов Ф.И. // Вісник Дніпропетровського університету. 2000. Вып. 5. С. 50–56.
- [23] Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков: Выща шк., 1989. 144 с.
- [24] Головки Д.А., Беляновская Е.А., Данилов Ф.И. // Вопр. химии и хим. технологии. 2000. № 1. С. 124–127.