

ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НА КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ АЗОТНОЙ И ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ

И. Д. Вдовенко, Л. И. Вакуленко, Л. И. Шеденко

Химическое полирование металлов наблюдается при высоких скоростях растворения металла, которых можно достичь введением в электролит окислителей, выполняющих функцию деполяризаторов, в частности азотной кислоты [1]. Сочетание азотной и ортофосфорной кислот является основой целого ряда электролитов для химического полирования металлов. Использование водорастворимых полимеров в качестве поверхностно-активных добавок позволяет одновременно повышать вязкость приэлектродного слоя [2], что влияет на соотношение скорости растворения металлов на микровыступах и микровпадинах.

В настоящей работе изучено влияние добавки поливинилового спирта (ПВС) на скорость растворения и электрохимическое поведение железа армко в электролитах на основе азотной и ортофосфорной кислот.

Исследования проводили в растворах, содержащих 5—45 об. % азотной кислоты и 45—80 об. % ортофосфорной. Для коррозионных испытаний использовали образцы с поверхностью 5 см². Поляризационные измерения осуществляли потенциодинамически от установившегося стационарного потенциала при его скорости наложения 0,33 В/мин на образце с поверхностью 0,5 см².

Коррозионные испытания железа армко в растворах-смесях кислот в присутствии поливинилового спирта

Состав электролита, об. %	Скорость растворения, г/м ² ·ч							
	Без добав-ки	Добавка поливинилового спирта, г/л						
		0,1	0,5	1	5	10	20	50
45 HNO ₃ , 55 H ₂ O	3352	1219	1887	2147	1510	1470	1633	1988
10 HNO ₃ , 20 H ₂ O, 70 H ₃ PO ₄	1750	990	736	316	123	91	88	59
15 HNO ₃ , 5 H ₂ O, 80 H ₃ PO ₄	801	2160	583	306	42	13	12	8
50 H ₃ PO ₄ , 50 H ₂ O	7	5	4	3	2	2	2	1

В зависимости от состава электролита добавка ПВС оказывает больший или меньший ингибиторный эффект, скорость растворения металла снижается, поверхность при травлении не сглаживается (таблица). В растворах, содержащих лишь азотную кислоту, при введении небольших количеств добавки ПВС скорость растворения железа резко снижается. Дальнейшее увеличение содержания поливинилового спирта несколько снижает ингибиторный эффект. В растворах-смесях азотной и ортофосфорной кислот при содержании воды до 10 % процесс растворения стимулируется, незначительно сглаживается поверхность металла. Дальнейшее увеличение содержания добавки приводит к значительному торможению процесса растворения. В растворах HNO₃—H₂O—H₃PO₄, содержащих более 10 % воды, наблюдается равномерное увеличение ингибиторного эффекта. В одной ортофосфорной кислоте скорость растворения железа незначительная. Введение поливинилового спирта практически не влияет на поведение металла в этой среде.

В растворах, содержащих индивидуально азотную и ортофосфорную кислоты, стационарный потенциал устанавливается за несколько секунд и продолжает оставаться стабильным. В растворе, содержащем азотную и ортофосфорную кислоты, наблюдается колебание стационар-

ного потенциала, вызванное неустойчивым состоянием поверхности. Однако со временем колебания затухают и устанавливается постоянное значение стационарного потенциала (рис. 1, кривая 1). Введение добавки поливинилового спирта в электролиты, содержащие азотную или ортофосфорную кислоту, не влияет на величину стационарного потенциала и скорость его установления (рис. 1). В растворах, содержащих смесь кислот, с введением поливинилового спирта стационарный по-

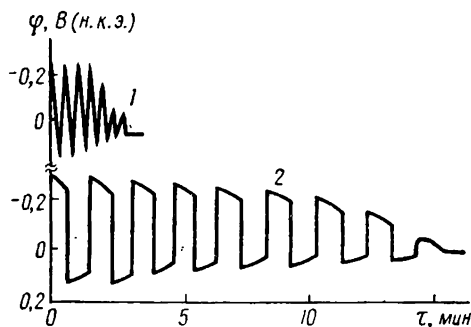


Рис. 1. Зависимость стационарного потенциала железа армко от времени в растворе, содержащем, об. %: 80 H_3PO_4 , 15 HNO_3 , 5 H_2O . 1 — без добавок; 2 — в присутствии 5 г/л ПВС.

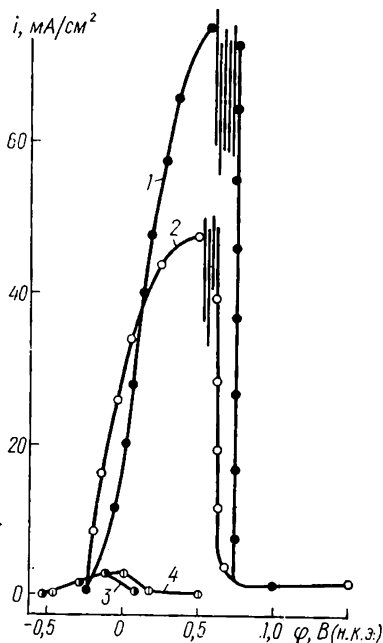


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые железа армко в растворах, об. %: 1 — 15 HNO_3 , 85 H_2O ; 2 — 15 HNO_3 , 85 H_2O , 5 г/л ПВС; 3 — 80 H_3PO_4 , 20 H_2O ; 4 — 80 H_3PO_4 , 20 H_2O , 5 г/л ПВС.

тенциал устанавливается намного медленнее, чем в отсутствие органической добавки (рис. 1, кривая 2); изменения колебаний потенциала более медленные, с большей амплитудой. Очевидно, это происходит из-за конкурирующего влияния поливинилового спирта и пассивирующих агентов.

Введение ПВС в электролит, содержащий азотную кислоту, приводит к увеличению анодного растворения (рис. 2, кривые 1, 2), а также скорости суммарного катодного процесса в области потенциалов, близких к стационарному (рис. 3, кривые 2, 3). При более высоких анодных процессах наблюдается снижение тока растворения в области потенциалов, соответствующих активному состоянию железа, потенциал пассивации $\phi_{\text{пас}}$ смещается в область отрицательных значений. При более высоких катодных потенциалах также наблюдается торможение процессов.

Добавка ПВС в фосфорнокислый электролит практически не влияет на анодный процесс. При этом $\phi_{\text{пас}}$ смещается в область отрицательных значений (рис. 2, кривые 3, 4), значительно снижается катодный процесс (рис. 3, кривые 5, 6).

Введение ортофосфорной кислоты в раствор азотной кислоты изменяет ход анодной поляризационной зависимости (рис. 4, кривая 1). При потенциалах, соответствующих активному состоянию железа, величина тока уменьшается, область активного состояния значительно сужается, на анодной поляризационной кривой наблюдается катодная петля. Наличие зоны катодной петли в приведенных случаях указывает на переход системы из активного в пассивно-активное состояние, то есть к относительно большей устойчивости пассивного состояния коррозионной системы. Подобный эффект наблюдается при легировании нержавеющей стали X18H10T добавками, повышающими устойчивость пассивного состояния [3]. Переход из активного состояния в область

потенциалов, соответствующих катодной петле, характеризуется осцилляцией, характеризующей неустойчивое активно-пассивное состояние.

На анодные поляризационные зависимости железа в системе фосфорная кислота — азотная кислота — вода поливиниловый спирт оказывает следующее влияние: в области активного состояния процесс тормозится, катодная петля наблюдается при более положительных потенциалах (см. рис. 4, кривые 2, 3).

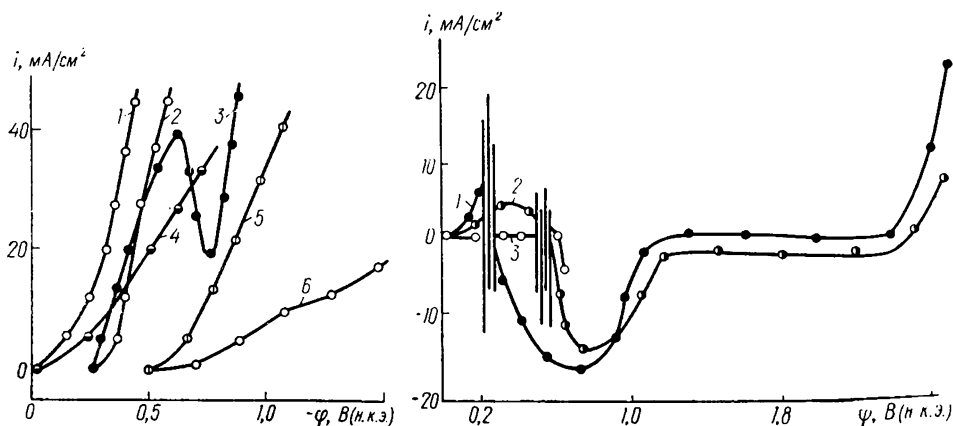


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые железа армо в растворах, содержащих, об. %: 1 — 80 H_3PO_4 , 15 HNO_3 , 5 H_2O ; 2 — 15 HNO_3 , 85 H_2O ; 3 — 15 HNO_3 , 85 H_2O , 5 г/л ПВС; 4 — 80 H_3PO_4 , 15 HNO_3 , 5 H_2O , 5 г/л ПВС; 5 — 80 H_3PO_4 , 20 H_2O ; 6 — 80 H_3PO_4 , 20 H_2O , 5 г/л ПВС.

Рис. 4. Анодные поляризационные кривые железа армо в растворах, содержащих, об. %: 1 — 15 HNO_3 , 80 H_3PO_4 , 5 H_2O ; 2, 3 — в присутствии 5 и 10 г/л ПВС соответственно.

Анодные поляризационные зависимости железа в растворах одной ортофосфорной кислоты характеризуются отсутствием катодной петли (см. рис. 2, кривая 3). Очевидно, при введении ортофосфорной кислоты в электролит, содержащий азотную кислоту, происходит обезвоживание двойного слоя фосфорнокислыми анионами, так как энергия гидратации PO_4 -ионов составляет 350, NO_3 -ионов — 74 ккал/моль [4]. Вследствие этого концентрация азотной кислоты в приэлектродном слое возрастает, что приводит к пассивированию поверхности железа.

Ингибирование процесса растворения железа поливиниловым спиртом может быть обусловлено тем, что спирт, сополимеризуясь с водой [5], также способствует увеличению содержания ортофосфорной и азотной кислот в приэлектродном слое.

Различное поведение меди и железа в идентичных электролитах, очевидно, обусловлено тем, что на железе в этих средах возможно образование пассивных слоев и поливиниловый спирт, адсорбируясь на поверхности железа при стационарном потенциале (а также в области потенциалов, близких к стационарному), способствует установлению устойчивой пассивности, а для осуществления процесса полирования металл должен находиться на границе активно-пассивного состояния [1].

1. Шиголов П. В. Электрохимическое и химическое полирование металлов.— М.: Изд-во АН СССР, 1959.— 103 с.
2. Бершадская Т. М., Липкин Я. Н. Добавки к раствору химического полирования.— Защита металлов, 1976, 12, № 1, с. 95—96.
3. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Пассивность и защита металлов от коррозии.— М.: Наука, 1965.— 207 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин.— Л.: Химия, 1967.— 181 с.
5. Гейлорд Н., Марк Г. Ф. Линейные и стереорегулярные полимеры / Пер. с англ.— М.: Изд-во иностр. лит., 1962.— 348 с.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР, Киев

Поступила 09.02.83