

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 129 – 135

**CYCLIC VOLTAMMETRIC CURVES BRASS ELECTRODE
WITH PHOSPHATE COATING****V. N. Statsjuk, L. A. Fogel, A. Bold**

D. V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemical, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: vadim.st@inbox.ru, fogel.lidiya@mail.ru, b.amangul@inbox.ru

Key words: brass, phosphate coating, current-voltage curves, current density, the optimal conditions.

Abstract. To determine the reactivity and conditions of applying phosphate coatings on metals and alloys different nature have found wide use optical chemical and physic-chemical methods. Among electrochemical methods most widely used method, based on measuring the potential of the time. With this method, it is possible to estimate the time of forming phosphate coatings on the test samples. However, when considering the dynamics of the phosphate coating process chronopotentiometry is not sufficiently informative method. In this paper the possibility of using electrochemical methods – cyclic voltammetry to determine of conditions for the formation of the phosphate coating on brass samples from phosphating solutions is considered. The proposed method is based on the voltammetric measurement of current (current density) to the cathode-maximums of electrodeposition products of brass disc electrodes in the absence of a phosphate coating and coated over a wide range of potentials in 0.3 M Na₂SO₄. With the use of the electrochemical method was determined the effect of the cathode potential of cyclic current-voltage curves, the influence of time and temperature deposition of the phosphate film.

УДК 620.197.3; 621.7.029

**ЦИКЛИЧЕСКИЕ ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ КРИВЫЕ
ЛАТУННОГО ЭЛЕКТРОДА С ФОСФАТНЫМ ПОКРЫТИЕМ****В. Н. Стацюк, Л. А. Фогель, А. Болд**

АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского», Алматы, Казанстан

Ключевые слова: латунь, фосфатные покрытия, вольтамперные кривые, количество электричества, оптимальные условия.

Аннотация. Для определения реакционной способности и условий нанесения фосфатных покрытий на металлах и сплавах разной природы широкое применение нашли химические оптические и физико-химические методы. Среди электрохимических методов наибольшее распространение получил метод, основанный на измерении потенциала от времени. С помощью этого метода можно оценить время формирования фосфатных покрытий на исследуемых образцах. Однако, при рассмотрении динамики процесса фосфатирования хронопотенциометрический метод не является достаточно информативным. В настоящей работе рассмотрена возможность использования электрохимического метода – циклической вольтамперометрии для определения условий нанесения фосфатных покрытий на латунные образцы из фосфатирующих растворов. Предлагаемый вольтамперометрический метод основан на измерении величины тока (количества электричества) для катодных максимумов электровосстановления продуктов ионизации дисковых латунных электродов в отсутствии фосфатного покрытия и с нанесенным покрытием в широком интервале потенциалов на фоне 0,3 M Na₂SO₄. С использованием предложенного электрохимического метода было определено влияние катодного потенциала снятия циклических вольтамперных кривых, влияние времени и температуры осаждения фосфатной пленки.

Фосфатирование цветных металлов, в частности латуни, применяется реже, чем фосфатирование черных металлов. Однако, в случае нанесения лакокрасочных покрытий предварительное нанесение фосфатного слоя приводит к значительному увеличению стойкости наносимого покрытия, что очень важно для цветных металлов, обладающих низкими адгезионными свойствами [1-13]. Определение оптимальных условий фосфатирования латунных образцов – состава и природы фосфатирующих растворов, температуры, времени фосфатирования, гидродинамических условий сопряжено с проведением большого количества трудоемких испытаний с использованием химических и физических методов [14-19]. Использование таких методов не всегда позволяет получить однозначную информацию о физико-химических характеристиках фосфатных покрытий. Для установления оптимальных условий контроля и управления процессом фосфатирования на используемых образцах наиболее информативным может быть электрохимический метод, основанный на фиксации циклических вольтамперных кривых.

Циклические вольтамперные кривые были получены с помощью потенциостата Gamry 3000 (США) в термостатированной электрохимической ячейке. Рабочим электродом служил дисковый латунный электрод с видимой поверхностью $0,03 \text{ см}^2$. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод с большой видимой поверхностью, превосходящей поверхность латунного электрода более чем в 100 раз. Приведенные в статье потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода в насыщенном растворе NaCl с потенциалом 196 мВ относительно водородного электрода. Рабочим электродом служил латунный (Л-70) дисковый электрод. В качестве электролита использовали раствор $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, который является индифферентным к фосфатным покрытиям.

Вольтамперные кривые были получены как на латунном электроде, так и латунном электроде, покрытым фосфатной пленкой. Перед снятием циклических вольтамперных кривых поверхность дискового латунного электрода обновляли с помощью абразивных материалов с последующим промыванием дистиллированной водой. Аналогичные операции проводили с этим же электродом перед его фосфатированием. Фосфатирование латунного образца осуществляли в растворе следующего состава: соль Мажеф – 70 г/л, азотнокислый цинк – 60 г/л, азотнокислый натрий – 2 г/л, азотнокислая медь – 8 г/л при температуре 60°C и времени фосфатирования 5 минут.

Устранение оксидных соединений и примесей органических соединений на поверхности электрода проводили снятием циклических вольтамперных кривых в области потенциалов $-0,5 \text{ В}$ до $+0,5 \text{ В}$ с последующим реверсом направления развертки потенциала. Такой интервал потенциалов обеспечивает ионизацию латунного электрода в исследуемом фоновом электролите, а также фиксирование продуктов окисления латунного электрода путем их восстановления на катодной части циклических вольтамперных кривых. Это хорошо видно из рисунка 1, на котором сопоставлены циклические вольтамперные кривые, полученные на латунном электроде без фосфатирования поверхности (кривая 1) и с фосфатированной поверхностью (кривая 2) на фоне $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

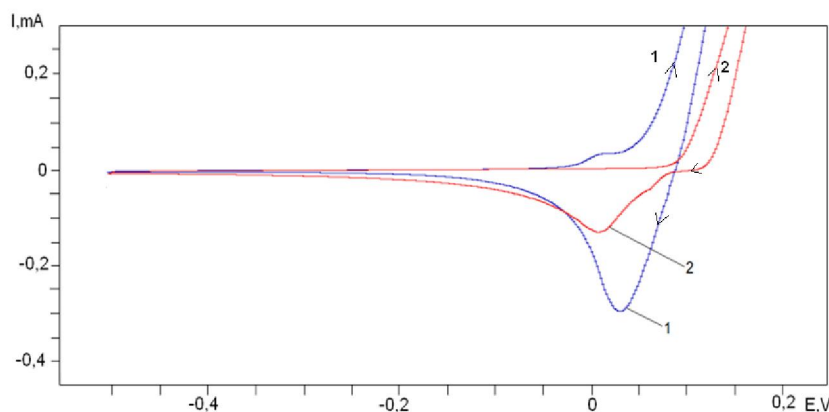


Рисунок 1 – Циклические вольтамперные кривые дискового латунного электрода без фосфатной пленки (кривая 1) и с фосфатной пленкой (кривая 2) в $0,3 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$

Из рисунок 1 (кривая 1) следует, что ионизация латунного электрода в используемом фоновом электролите происходит при потенциале, близком к 0 В. После достижения потенциала +0,5 В с изменением направления развертки потенциала на катодной части циклической вольтамперной кривой появляется четко выраженный катодный максимум (А) с потенциалом +0,03 В. Появление этого максимума обусловлено электровосстановлением сульфатных соединений меди (II). И как следствие этого, на катодных вольтамперных кривых величина тока максимума (А) (рисунок 1, кривая 2) заметно меньше аналогичного максимума для латунного электрода без фосфатной пленки (рисунок 1, кривая 1). Следует отметить, что в аналогичных условиях потенциал максимума (А) при наличие фосфатного покрытия на поверхности латунного электрода смещается в область более отрицательных потенциалов ($E = +0,01$ В).

Для установления влияния электрохимической активности фосфатных покрытий на латунном электроде при его анодной поляризации были получены циклические вольтамперные кривые, анодные потенциалы которых достигали соответственно значений $E = +0,1; +0,2; +0,3; +0,4; +0,5$ В с последующим фиксированием катодных вольтамперных кривых. На рисунке 2 приведена зависимость количества электричества катодного максимума (А) от величины анодного потенциала снятия циклических вольтамперных кривых на латунном электроде в отсутствии фосфатной пленки и при наличии фосфатной пленки.

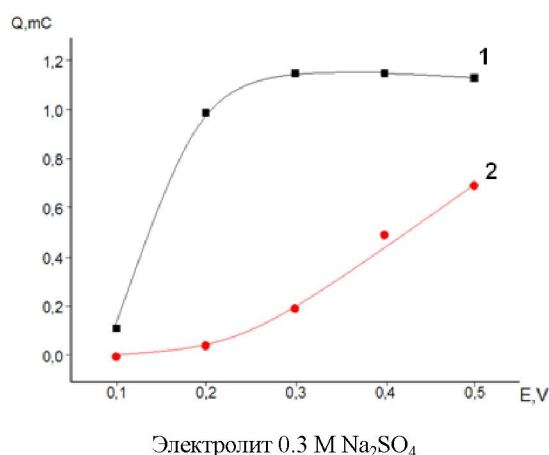


Рисунок 2 – Изменение количества электричества максимума (А) на латунном электроде в исходном состоянии (1) и с фосфатной пленкой (2) от величины анодного потенциала

Согласно рисунку 2 (кривая 1) на латунном электроде в отсутствии фосфатной пленки с ростом величины анодного потенциала от 0,1 до 0,3 В наблюдается увеличение максимума (А) на катодной части вольтамперных кривых. Дальнейший рост величины анодного потенциала не приводит к изменению количества электричества максимума (А). Отличительной особенностью латунного электрода, покрытого фосфатной пленкой (рисунок 2, кривая 2), является уменьшение количества электричества максимума (А), фиксируемого в катодной части вольтамперных кривых в интервале указанных значений анодного потенциала по сравнению с исходной поверхностью латунного электрода.

Исходя из полученных экспериментальных данных, представленных на рисунке 2, можно сделать вывод, что фосфатные покрытия на используемом латунном электроде обладают защитными свойствами, что приводит к торможению анодных процессов и соответственно к уменьшению величины тока катодного максимума (А). По мере увеличения величины анодного потенциала снятия циклических вольтамперных кривых наблюдается постепенный рост количества электричества максимума (А), что связано с уменьшением защитных свойств фосфатной пленки. Нельзя исключить, что в этих условиях увеличивается количество пор на поверхности фосфатной пленки, которые, таким образом, обеспечивают ионизацию латунного электрода.

Предложенный нами вольтамперометрический метод может быть использован для установления оптимального температурного и временного режимов формирования фосфатных покрытий на поверхности латунного образца. Нанесение фосфатных покрытий на поверхность латунного

электрода осуществляли из предлагаемого фосфатирующего раствора в интервале температур от 30 до 80 °С. После охлаждения латунного электрода с нанесенным на его поверхность фосфатным покрытием снимали циклические вольтамперные кривые в интервале потенциалов от -0,5 до +0,3 В на фоне 0,3 М Na₂SO₄ при 25 °С. На рисунке 3 приведена зависимость изменения количества электричества (в микрокулонах) для катодного максимума (А), которое расходуется на процесс электровосстановления продуктов ионизации латунного электрода с фосфатными покрытиями, нанесенными в диапазоне температур от 30 до 60 °С из используемого фосфатирующего раствора.

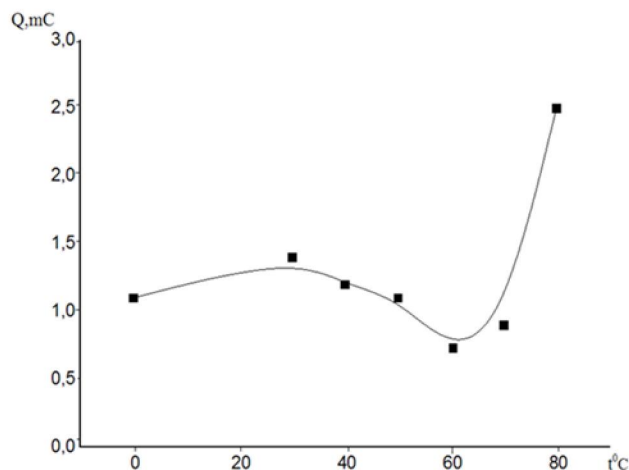


Рисунок 3 – Изменение количества электричества катодного максимума (А) на латунном электроде в 0,3 М Na₂SO₄ от температуры осаждения фосфатных пленок

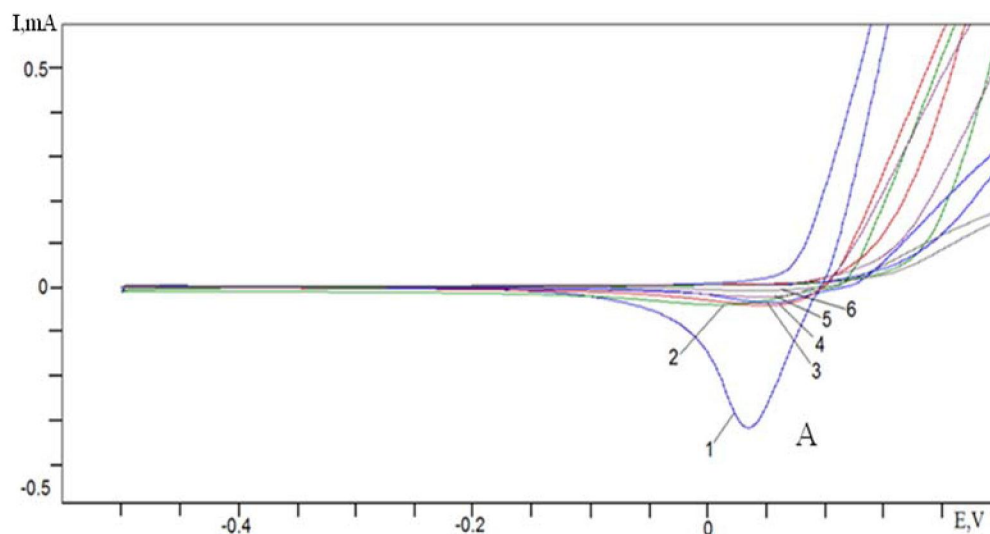
Из представленной зависимости следует, что количество электричества ($Q_{\text{МК}}$) для максимума (А) в интервале температур от 30 до 60 °С изменяется незначительно. Однако при более высокой температуре величина $Q_{\text{МК}}$ заметно возрастает.

Согласно полученным экспериментальным данным (рисунок 3) можно сделать вывод, что фосфатные покрытия на латунном электроде, полученные в интервале температур от 30 до 60 °С, обладают близкими защитными свойствами, тогда как фосфатные покрытия, полученные при температуре выше 60 °С такими свойствами не обладают.

Представляло интерес выяснить возможность использования циклической вольтамперометрии с целью определения оптимального времени, необходимого для формирования фосфатной пленки на поверхности латунного электрода в исследуемом фосфатирующем растворе. Определение временного параметра важно не только для процессов формирования качественных фосфатных покрытий с заданными защитными и физико-химическими свойствами, но и является наиболее экспрессным инструментальным методом его определения.

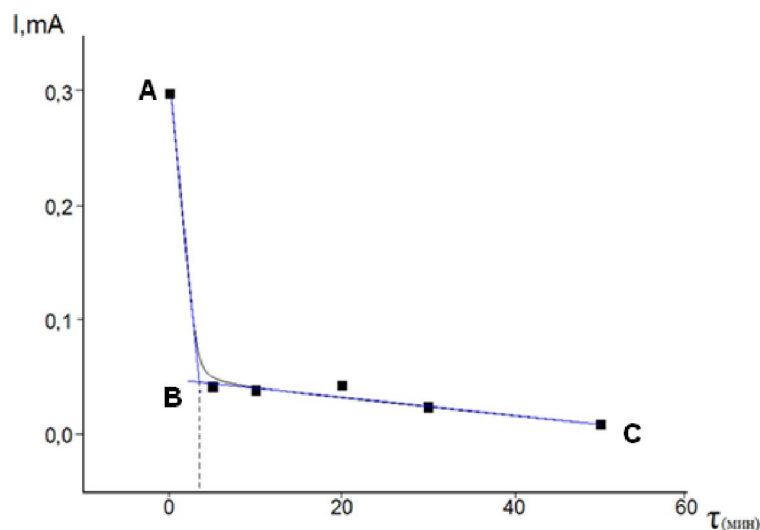
На рисунке 4 представлены циклические вольтамперные кривые, полученные из раствора 0,3 М Na₂SO₄ на латунном электроде с осажденной фосфатной пленкой при разном времени выдерживания в фосфатирующем растворе в интервале потенциалов от -0,5 В до +0,3 В. Осаждение фосфатной пленки проводили при температуре 60 °С и разном времени химического фосфатирования от 2 до 50 минут. Согласно рисунку 4 величина катодного тока на латунном электроде с фосфатным покрытием наиболее резко уменьшается при времени фосфатирования менее 5 минут. При более длительном процессе фосфатирования величина на максимума (А) изменяется незначительно.

Наиболее наглядно это проявляется на рисунке 5, на котором приведена зависимость изменения величины тока катодного максимума (А) от времени фосфатирования латунного электрода. Представленная на рисунке 5 зависимость позволяет точно определить время, необходимое для формирования фосфатной пленки на латунном электроде, которое может быть получено из определения точки пересечения отрезков АВ и ВС. Экстраполяция точки пересечения этих отрезков на временную ось позволяет определить оптимальное время фосфатирования.



Электролит 0.3 М Na_2SO_4 . Время выдерживания в фосфатном растворе (мин.): 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30; 6 – 50

Рисунок 4 – Циклические вольтамперные кривые латунного электрода с фосфатными пленками, осажденными при различных времени выдерживания в фосфатном растворе



Электролит 0.3 М Na_2SO_4

Рисунок 5 – Влияние времени фосфатирования латунного электрода в фосфатном растворе на величину тока катодного максимума (А)

Аналогичный вывод был сделан из зависимости количества электричества ($Q_{\text{МК}}$) для максимума (А) от времени фосфатирования латунного электрода.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что для получения фосфатных покрытий на латунном электроде, обладающих защитными свойствами, оптимальное время фосфатирования составляет не более 5 минут. Дальнейшее увеличение времени фосфатирования хотя и приводит к увеличению толщины фосфатного покрытия, но оно не обладает более высокими защитными свойствами. Следует также отметить, что используемый вольтамперометрический метод для определения условий фосфатирования согласуется с экспериментальными данными по фосфатированию латунных образцов в растворах аналогичного состава [20].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Weng D., Wang R., Zhang G. Environmental impact of zinc phosphating in surface treatment of metals // *Metal Finishing*. – 1998. – Vol. 96, N 9 – P. 54-57.
- [2] Hao Y., Liu F., Han E., Anjum S., Xu G. The mechanism of inhibition by zinc phosphate in an epoxy coating // *Corrosion Science*. – 2013. – Vol. 69, N 4. – P. 77-86.
- [3] Gabe D.R. Electropolishing of copper and copper-based alloys in ortho-phosphoric acid // *Corrosion Science*. – 1972. – Vol. 12, N 2 – P. 113-120.
- [4] Pourbaix M. Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice // *Corrosion Science*. – 1974. – Vol. 14, N 1. – P. 25-82.
- [5] Biegalska B., Śmieszek E. Coatings on non-ferrous metals – Al, Zn, Cu, Pb // *Progress in Organic Coatings*. – 1982. – Vol. 10, N 9 – P. 215-234.
- [6] Bibler J.W. Non-chrome-containing coatings for zinc and zinc alloys: environmentally friendly alternatives provide equal or better adhesion and corrosion resistance as conventional methods // *Metal Finishing*. – 2008. – Vol. 106, N 4. – P. 41-46.
- [7] D'Ans P., Degrez M. A strategy for the selection of multiple materials and processes fulfilling inherently incompatible functions: The case of successive surface treatments // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 276, N 8. – P. 349-359.
- [8] Pedrazzini C. Phosphating process. US Patent 5.597.465 Jan.28.1997 // *Metal Finishing*. – 1997. – Vol. 95, N 10. – P. 110.
- [9] Berry R. Anodic vs cathodes electro cleaning, plus surface activation and prepping brass parts for plating // *Metal Finishing*. – 2008. – Vol. 106, N 7-8. – P. 45.
- [10] Gadzhov L., Mantcheva R., Kanchev K. Corrosion-resistant and protective properties of amorphous nickel-phosphorous coatings // *Metal Finishing*. – 2007. – Vol. 105, N 6. – P. 33-70.
- [11] Munoz A.G., Shultze J.W. Effect of NO₂⁻ on the corrosion of Ni in phosphate solutions // *Electrochemical Acta*. – 2004. – Vol. 49, N 3. – P. 293-301.
- [12] Asthana R., Kumar A., Dahotre N.B. Coating and Surface Engineering // *Materials Processing and Manufacturing Science*. – 2006. – Vol. 65, N 5. – P. 313-395.
- [13] Mc Lay W., Reinhard F.P. Waste minimization and recovery technologies // *Metal Finishing*. – 2002. – Vol. 100, N 9. – P. 798-829.
- [14] Абрашов А. А., Чамашкина Н.Н., Юрьева Г.А., Григорян Н. С., Ваграмян Т.А. Совершенствование технологии нанесения фосфатных слоев. // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2012 – Т. 20, № 4. - С.41-46.
- [15] Григорян Н.С., Абрашов А.А., Кулюпина Н.В., Ваграмян Т.А. Защитные металлические и конверсионные покрытия. Лабораторный практикум. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 150 с.
- [16] Albalac R.J., Tadmor Z., Talmon G. Scanning electron microscopy studies of polymer melt depolarization // *Ultramicroscopy*. – 1987. – Vol. 23, N 1. – P. 234-235.
- [17] Kossoy E., Khoptiar Y., Cytermann C., Shemesh G. The use of SIMS in quality control and failure analysis of electro-deposited items inspected for hydrogen effect // *Corrosion science*. – 2008. – Vol. 50, N 5. – P. 1481-1491.
- [18] Акаева Т.К., Родин О.Н., Гунин В.В., Акаев О.П. Оптимизация режимов фосфатирования составами на основе фосфорной кислоты // «Вестник Костромского государственного университета им. Н. А. Некрасова». – 2014. – № 5. – С. 39-41.
- [19] ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. – М.: Изд-во стандартов, 1990. – 40 с.
- [20] Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.

REFERENCES

- [1] Weng D., Wang R., Zhang G. *Metal Finishing*, **1998**, 9, 54–57 (in Eng.).
- [2] Hao Y., Liu F., Han E., Anjum S., Xu G. *Corrosion Science*, **2013**, 4, 77–86 (in Eng.).
- [3] Gabe D.R. *Corrosion Science*, **1972**, 2, 113–120 (in Eng.).
- [4] Pourbaix M. *Corrosion Science*, **1974**, 1, 25–82 (in Eng.).
- [5] Biegalska B., Śmieszek E. *Progress in Organic Coatings*, **1982**, 9, 215–234 (in Eng.).
- [6] Bibler J.W. *Metal Finishing*, **2008**, 4, 41-46 (in Eng.).
- [7] D'Ans P., Degrez M. *Surface and Coatings Technology*, **2015**, 8, 349-359 (in Eng.).
- [8] Pedrazzini C. *Metal Finishing*, **1997**, 10, 110 (in Eng.).
- [9] Berry R. *Metal Finishing*, **2008**, 7-8, 45 (in Eng.).
- [10] Gadzhov L., Mantcheva R., Kanchev K. *Metal Finishing*, **2007**, 6, 33-70 (in Eng.).
- [11] Munoz A.G., Shultze J.W. *Electrochemical Acta*, **2004**, 3, 293-301 (in Eng.).

- [12] Asthana R., Kumar A., Dahotre N.B. *Materials Processing and Manufacturing Science*, **2006**, 5, 313-395.
- [13] Mc Lay W., Reinhard F.P. *Metal Finishing*, **2002**, 9, 798-829.
- [14] Abramov A.A., Chamkin N.N., Yuryeva G.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A. *Electroplating and drawing-surface treatment*, **2012**, 4, 41-46 (in Russ.).
- [15] Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Kulyushina N.V., Vagramyan T.A. Protective me-metallic and conversion coatings. Laboratory workshop. M.: D.I. Mendeleev RChTU, **2013**, 150 p. (in Russ.).
- [16] Albalac R.J., Tadmor Z., Talmon G. *Ultramicroscopy*, **1987**, 1, 234-235 (in Eng.).
- [17] Kossoy E., Khoptiar Y., Cytermann C., Shemesh G. *Corrosion science*, **2008**, 5, 1481-1491 (in Eng.).
- [18] Akayeva T.K., Rodin O.N., Gunin V.V., Akayev O.P. *Bulletin of the Nekrasov Kostroma University*, **2014**. 5. 39-41. (in Russ.).
- [19] GOST 9.302-88. Unified system of corrosion and aging. Cover me-metallic and non-metallic mineral. Control methods. M.: Publishing House of the standards, **1990**, 40 p. (in Russ.).
- [20] Belenky M., Ivanov A. F. Electrodeposition of metallic coatings. Directory. M.: Metallurgy, **1985**, 288 p. (in Russ.).

ФОСФАТТЫ БҮРКЕЛГЕН ЖЕЗ ЭЛЕКТРОДЫНЫҢ ЦИКЛДІ ВОЛЬТАМПЕРЛІК ҚИСЫҚТАРЫ

В. Н. Стацок, Л. А. Фогель, А. Болд

«Д. В. Сокольский атындағы жанармай катализ және электрохимия институты» АҚ,
Алматы, Қазақстан

Түйін сөздер: жез, фосфатты жабындылар, вольтамперлі қисықтар, электр мөлшері, қолайлы жағдайлары.

Аннотация. Өртүрлі қасиетке ие металдар мен қорытпаларға фосфатты жабындыларды қондырудың жағдайлары мен реакциялық қабілеттілігін анықтау үшін химиялық оптикалық және физика-химиялық әдістер кең қолданыс тапты. Электрохимиялық әдістердің ішінде потенциалдың уақытқа тәуелділігін өлшеуге негізделген әдіс анағұрлым кең таралған. Осы әдістің көмегімен зерттелетін үлгілерде фосфатты жабындылар түзілу уақытын анықтауға болады. Алайда, фосфаттау процесінің құбылысын қарастыруда хронопотенциометрлік әдіс жеткілікті ақпарат беретін әдіс болып саналмайды. Бұл жұмыста жез үлгілерінде фосфаттаушы ерітінділерден фосфатты жабындыларды қондырудың жағдайларын анықтау үшін циклді вольтамперометриялы-электрохимиялық әдісін қолданудың мүмкіндіктері қарастырылды. Ұсынылып отырған вольтамперометриялық әдіс 0,3 М Na₂SO₄ фонды электролитінде потенциалдардың кең аумағында дискілі жез электродтарының фосфатты жабынды болмаған кезде және фосфатты жабынды қондырылған кездегі иондану өнімдерінің электрототықсыздануының катодты максимумдарының тоғының шамасын (ток мөлшері) өлшеуге негізделген. Ұсынылған электрохимиялық әдісті қолдану арқылы циклді вольтамперлік қисықтарды түсіруге катодты потенциалдардың әсері, фосфатты қабыршықтар түзілуінің температурасы мен уақытының әсері анықталынды.

Поступила 14.03.2016г.