На правах рукописи

ДАРИНЦЕВА Анна Борисовна

КИНЕТИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ОСАДКОВ ПРИ КОНТАКТНОМ ВЫТЕСНЕНИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Специальность: 02.00.05 – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет –УПИ»

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Мурашова Ирина Борисовна
Научный консультант:	кандидат технических наук Артамонов Вадим Владимирович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук Некрасов Валентин Николаевич кандидат химических наук Ярославцева Оксана Владимировна

Ведущая организация: ГОУ ВПО Пермский государственный университет, кафедра физической химии

Защита состоится 5 июля 2006 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 004. 002. 01 в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН (620219, г. Екатеринбург, ГСП-146, ул. С. Ковалевской, 22).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения РАН.

Автореферат разослан июня 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 004. 002. 01 А.И. Анфиногенов

Актуальность темы. В последнее время остро встала проблема использования отработанных промышленных растворов, содержащих ионы различных металлов. Эта проблема может быть успешно решена с использованием методов контактного вытеснения (цементации). При таком способе вытесняемый из раствора металл осаждается преимущественно в дендритной форме. Процесс контактного вытеснения металла является достаточно простым в техническом отношении. Он осуществляется за счет разности потенциалов металлов-участников реакции. Использование отработанных растворов металлургических производств и металлического лома в качестве металла-цементатора открывает широкие возможности для получения этим методом металлических порошков. При этом для целей порошковой металлургии необходимы осадки с определенными структурными характеристиками. Однако слабая проработка теории формирования контактно вытесняемого металла с учетом сопутствующего выделения водорода сдерживает широкое применение контактного обмена. Контактным обменом можно получить также компактные тонкие слои, которые могут использоваться как реплики исследуемой металлической поверхности, что позволяет проводить мониторинг микроструктуры металла теплоэнергетического оборудования, например паропроводов.

В большинстве опубликованных работ исследование кинетики вытеснения опирается в основном на анализ концентрационных изменений электролита. При этом динамика роста осадка и изменение его структуры либо совсем не учитываются, либо подобный анализ делается уже после проведения самого процесса.

Значительный научный и практический интерес представляет собой подход, позволяющий учитывать одновременно как концентрационные изменения в растворе, так и изменение структуры образующегося металлического осадка.

Целью работы является изучение динамики контактного обмена и расчет структурных характеристик получаемых осадков на основе модельных построений в зависимости от условий проведения процесса

Задачи работы состояли в следующем:

1. построение математической модели, включающей основные электрохимические параметры, учитывающие протекание параллельных процессов и изменение структуры получаемого осадка;

2. проведение анализа динамики процесса цементации и изменения распределения дендритного осадка по структурным параметрам, в зависимости от условий контактного обмена;

3. экспериментальное исследование динамики процесса контактного обмена на системах с разным сочетанием электрохимических характеристик (концентрации в растворе более благородного компонента, концентрации кислоты, начального значения электродвижущей силы цементации,

кинетических параметров катодного восстановления и анодного растворения металлов);

4. расчет динамики роста осадков с использованием разработанных моделей на основе кинетических параметров реальных электрохимических систем;

5. разработка технологии контроля поверхности металла в сооружениях, работающих в условиях ползучести, с использованием метода контактного вытеснения металлов.

Наиболее существенные результаты и научная новизна

Впервые сформулирована динамическая модель контактного осаждения (цементации) металла с сопутствующим выделением водорода из водного раствора, учитывающая изменение структурных параметров осадка. Проведено систематическое исследование процесса цементации, учитывающее влияние различных факторов. Сформулирована технологическая схема получения реплик посредством контактного обмена для мониторинга микроструктуры металла теплоэнергетического оборудования, работающего в условиях ползучести.

Практическая значимость исследования заключается в более полном использовании развитых модельных представлений для управления процессами, протекающими на границе раздела фаз металл/раствор в условиях контактного обмена. Предложенная в работе математическая модель динамики процесса контактного обмена позволяет прогнозировать изменение структуры получаемого осадка при изменении условий проведения процесса. Впервые предложен способ цементационного осаждения металлографических реплик с целью мониторинга микроструктуры металла неразрушающим методом.

Реализация и внедрение результатов работы

Результаты практической части работы внедрены в производство для неразрушающего контроля микроструктуры металла теплоэнергетического оборудования на ОАО «СЭГРЭС-2» (г. Экибастуз, РК) и в АО «Евроазиатская энергетическая корпорация» (г. Павлодар, РК).

Методы исследований. В работе применены хронопотенциометрические (мультиметр APPA-109 N), поляризационные электрохимические измерения (потенциостат П-5848, ПИ-50-1, IPC-Pro), оптическая и растровая электронная микроскопия, определение размера частиц (Galai Particle Size Analysis). Видеосъемку процесса осуществляли с помощью видеокамеры (Panasonic NV-RZ17EN).

Экспериментальные данные обработаны на ПЭВМ с использованием ППП MS Excel, расчеты с применением программирования расчет выполнены в ППП Mathcad.

На защиту выносятся следующие результаты:

1. Математическая модель контактного вытеснения металла, сопровождаемого побочным выделением водорода, с учетом структурных изменений осадка.

2. Результаты численного эксперимента по динамике роста дендритного осадка при контактном вытеснении из водного раствора, в соответствии с разработанной моделью. Факторы, определяющие скорость осаждения металла и геометрические характеристики дендритного осадка (радиусам вершин дендритов и плотности размещения растущих вершин дендритов на площади фронта роста)

3. Экспериментальные данные по динамике контактного вытеснения металла в различных условиях проведения процесса в различных системах.

4. Метод мониторинга микроструктуры металла паропроводов и другого теплоэнергетического оборудования посредством реплик, полученных контактным обменом из водного раствора.

Личный вклад автора. В диссертацию вошли результаты исследований, выполненных автором самостоятельно и при участии студентов кафедры технологии электрохимических производств ГОУ ВПО УГТУ-УПИ под руководством автора. Формулирование цели исследования, разработка методик, обсуждение результатов и подготовка материалов к печати проводились автором совместно с научным руководителем. Подготовка прикладной части диссертации выполнялась под руководством научного консультанта – к.т.н. Артамонова В.В.

Апробация результатов исследования. Результаты работы докладывались и обсуждались на международной научно-практической конференции «Порошковые и композиционные материалы, структура, свойства, технологии получения», г. Новочеркасск, 2002 г.; Всероссийской научно-практической конференции «Гальванотехника, обработка поверхности», г. Москва, 2003 г.; II международной конференции «Металлургия цветных и редких металлов», г. Красноярск, 2003 г.; X межрегиональной научно-технической конференции «Проблемы химии и химической технологии», г. Тамбов, 2003 г.; научно-практической конференции «Теория и практика электрохимических технологий. Современное состояние и перспективы развития», г. Екатеринбург, 2003 г.; III Международная выставка и конференция «Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности», Москва, 2004 г.; Международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения (НПМ) – 2004», Волгоград, 2004 г.; II Всероссийской конференции физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах <ФАГРАН-2004>, Воронеж, 2004 г.; 8th International Frumkin Symposium "Kinetics of electrode processes", Moscow, 2005 г.; конференции, посвященной 80-летию со дня рождения академика А.Н. Барабошкина «Современные аспекты электрокристаллизации металлов», Екатеринбург, 2005 г.; V Международном научно-практическом семинаре «Современные электрохимические технологии в машиностроении», г. Иваново, 2005 г.; II международной научно-практической

конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2006.

Публикации. По результатам работы опубликовано 23 печатных работ, в том числе 9 статей и 14 тезисов на международных, российских и региональных конференциях.

Структура диссертационной работы: Диссертация состоит из списка основных обозначений и сокращений, введения, 4 глав, общих выводов по работе и списка литературы. Материал работы изложен на 135 страницах машинописного текста и включает 66 рисунков, 10 таблиц, библиографию из 118 наименований.

Основное содержание работы

Во введении отмечена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели работы и направления исследования.

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы по исследованию процесса контактного обмена. Описаны основные направления применения цементации в электрохимической технологии, отмечены их достоинства и недостатки. Рассмотрены различные факторы, влияющие на динамику процесса контактного обмена и структуру получаемого осадка.

Отмечено, что отсутствуют модели, описывающие динамику контактного обмена с учетом восстановления водорода и формирования структурных характеристик осадка.

В главе 2 предложено схематичное представление границы раздела фаз металл-раствор в процессе контактного обмена (рис. 1). Модельные представления основаны на растворении металла M_1 на участках, свободных от осаждающегося металла, и развитии центров кристаллизации металла M_2 в слой дендритного осадка высотой y. Осаждение металла происходит на полусферических вершинах дендритов радиусом $r_в$, которые образуют фронт роста. При контакте металла M_1 с раствором на его поверхности образуется N_0 зародышей-неровностей, вокруг которых по поверхности металла M_2 развивается пленка металла M_2 высотой h. В модели учитывается процесс восстановления водорода как на поверхности осаждающегося металла (i_{H2}), так и на поверхности металла M_1, не занятой тангенциально развивающейся пленкой (i_{III}).

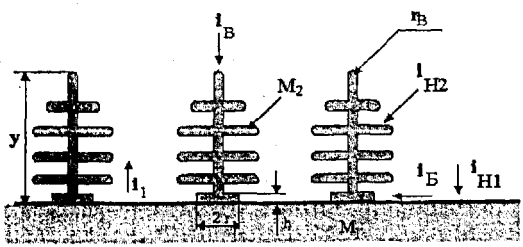


Рис. 1. Схематичное изображение границы раздела фаз в процессе контактного обмена

Соответствующие скорости представленных процессов описаны в терминах электрохимической кинетики. Скорости растворения металла-цементатора (i_1), кинетическая плотность тока восстановления металла на вершинах дендритов ($i_К$) и восстановление водорода ($i_{Н1}$) и ($i_{Н2}$) контролируется замедленным переносом заряда.

$i_1 = i_{0,1}\exp(b_1(E - E_{p,1}))$; (1) $i_н = -i_{0,н}\exp(b_н(E - E_{p,н}))$; (2) $i_к = -i_{0,2}\exp(b_2(E - E_{p,2}))$, (3)

где $b_1 = \frac{(1-\alpha_1)z_1F}{RT}$; $b_н = \frac{\alpha_н F}{RT}$; $b_2 = \frac{\alpha_2 z_2 F}{RT}$; $i_{0,j}$ и α_j – плотность тока обмена и коэффициент переноса соответствующих процессов. Восстановление металла на вершинах дендритов протекает при смешанном активационно-диффузионном контроле:

$i_В = \frac{i_к i_{сф}}{i_к + i_{сф}}$, (4) где $i_{сф} = \begin{cases} \frac{i_{пр} y}{r_В}, & \text{при } y < \delta \\ \frac{i_{пр}\delta}{r_В}, & \text{при } y \geq \delta \end{cases}$ – предельный ток сферической диффузии, при этом δ – толщина диффузионного слоя. Предельная плотность тока к вершинам дендритов, находящимся внутри слоя δ, растет с увеличением их длины y: $i_{сф} = \frac{i_{пр} y}{r_В}$. (5) и не зависит от их высоты при $y \geq \delta$ $i_{сф} = \frac{i_{пр}\delta}{r_В}$ (5а).

Распространение тангенциально растущей пленки протекает при диффузионном контроле, усиливающемся с ростом y – высоты слоя дендритного осадка

$$i_Б = \frac{i_{пр}\delta}{(\delta + y)}. \qquad (6)$$

Динамика контактного обмена описывается системой дифференциальных уравнений, представляющих собой изменение во времени следующих параметров: y, r, $r_В$, $i_К$, i_1 $i_{Н1}$, $i_{Н2}$. При выводе выражений для производных используются уравнения электрохимической кинетики (1-6), балансовые соотношения и дифференциальная форма закона Фарадея (7). Производные dy/dt и dr/dt определяются соответствующими плотностями тока

$\frac{dy}{dt} = \frac{V}{z_1 \cdot F} i_В$. $\frac{dr}{dt} = \frac{V}{z_2 \cdot F} i_Б$, (7, 7а) где V – мольный объем металла M_2.

$\frac{di_К}{dt} = -i_К b_2 \frac{dE}{dt}$. (8) Производные по времени плотностей токов процессов, контролируемых замедленным переносом заряда, однотипны с выражением (8)

$\frac{di_{Н1}}{dt} = -i_{Н1} b_{Н1} \frac{dE}{dt}$ (9); $\frac{di_{Н2}}{dt} = -i_{Н2} b_{Н2} \frac{dE}{dt}$ (10) $\frac{di_1}{dt} = i_1 b_1 \frac{dE}{dt}$ (11).

$\frac{di_{сф}}{dt} = \frac{i_{сф} V}{y z_2 F} i_В - \frac{i_{сф}}{r_В}\frac{dr_В}{dt}$. (12) $\frac{di_В}{dt} = \frac{i_в}{y}\frac{dy}{dt}\left(1 - \frac{i_В}{i_к}\right) + \frac{i_В}{r_В}\left(\frac{i_В}{i_к} - 1\right)\frac{dr_В}{dt} + b_2 i_В\left(\frac{i_В}{i_{прсф}} - 1\right)\frac{dE}{dt}$. (13)

Для составления полной системы уравнений из производных необходимы выражения dE/dt и $dr_В/dt$, которые находим, используя соотношения (14) (баланс

токов на единице габаритной поверхности электрода) и (15) (условие эквипотенциальности электрода):

$$i_1\left(1-N_0\pi r^2\right)=i_B 2\pi\cdot r_B^2 N+i_Б 2\pi\cdot rhN_0+i_{H1}\left(1-N_0\pi r^2\right)+i_{H2}S_w y, \quad (14) \qquad E=E_B=E_Б=E_H=E_1. \quad (15)$$

Левая часть уравнения (14) представляет собой габаритную плотность тока анодного процесса растворения металла M_1.Обозначим ее как IA. Первые два слагаемых правой части – сумма токов восстановления металла M_2 на фронте роста и на боковой поверхности тангенциальной пленки, приходящихся на единицу габаритной поверхности электрода. Первое слагаемое обозначим как IM2. Оно будет использовано при оценке структурных характеристик дендритного осадка. Дифференцирование уравнения (14) с подстановкой приведенных выше уравнений для производных дает выражение, в которое входят dE/dt и dr_B /dt. Для получения дополнительного соотношения между dE/dt и dr_B/dt используем условие эквипотенциальности, то есть независимость потенциала от природы процесса, которое применительно к восстановлению металла M_2 на фронте роста приводит к выражению для dr_B/dt.

$$\frac{dr_B}{dt}=-\frac{V}{yz_2F}i_B\cdot r_B \quad (16)$$

Подставив его в (14), получаем уравнение для производной dE/dt,

$$\frac{dE}{dt}=\frac{A\frac{dr}{dt}+B\frac{dr_B}{dt}+C\frac{dy}{dt}}{b_1 i_1\left[1-N_0\pi r^2\right]+b_2 i_B\left[1-\frac{i_B}{i_{прсф}}\right]2\pi N r_B{}^2+b_{H1}i_{H1}\left[1-N_0\pi r^2\right]+b_{H2}i_{H2}S_w y} \quad (17), \text{ где}$$

$$A=2\pi N_0(i_K r+i_Б h-i_1 r); \quad B=i_B 2\pi N r_B\left(1+\frac{i_B}{i_k}\right); \quad C=2\pi\left(r_B{}^2\frac{i_B}{y}N\left(1-\frac{i_B}{i_k}\right)-\frac{i_{пр}\delta}{(\delta+y)^2}rhN_0\right)+i_{HI}S_W.$$

Таким образом, искомая система дифференциальных уравнений образуется из выражений (7-11;16,17). Задачу решали численным интегрированием методом Рунге-Кутта в пакете прикладных программ Mathcad с использованием программирования, применяемого для введения громоздких выражений в дифференциальные уравнения. В работе рассматривается случай, при котором концентрации раствора не меняются во времени, что реализуется при небольшой площади металла-цементатора в относительно большом объеме раствора. В принципе, возможно введение производных dC_1/dt и dC_2/dt. Это потребует соответствующих изменений в производных других величин, связанных с концентрациями C_1 и C_2.

Полученные в ходе решения зависимости $r_B(t)$ и катодного тока, создаваемого восстановлением металла на вершинах дендритов фронта роста IM2(t), являются основой для расчета структурных характеристик получаемых осадков. В качестве структурных характеристик рассмотрено распределение осадка по радиусам вершин дендритов и плотность размещения растущих вершин N на единице габаритной площади электрода. Разделив область изменения радиуса вершин за время роста дендритов на m равных отрезков,

определяем время достижения радиусами вершин каждой полученной границы и, соответственно, рассчитываем количество электричества, затраченного на образование вершин с радиусами в интервале $\Delta r_{B,j}$ $\Delta q_j = IM2_j \cdot \Delta t_j$. (18)
Тогда доля частиц со средним радиусом вершин в центре j-го интервала составит α_j:

$$\alpha_j = \frac{\Delta q_j}{\sum_m \Delta q_j} . \quad (19)$$

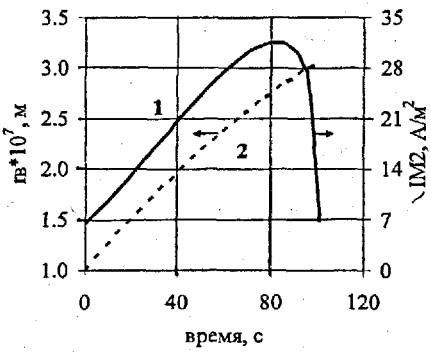


Рис. 2. Зависимость радиуса вершин и катодного тока IM2 от продолжительности цементации; 1 – катодный ток осаждающегося на вершинах металла, 2 – радиус вершин

Известно, что распределение осадка по радиусам вершин дендритов коррелирует с результатами гранулометрического

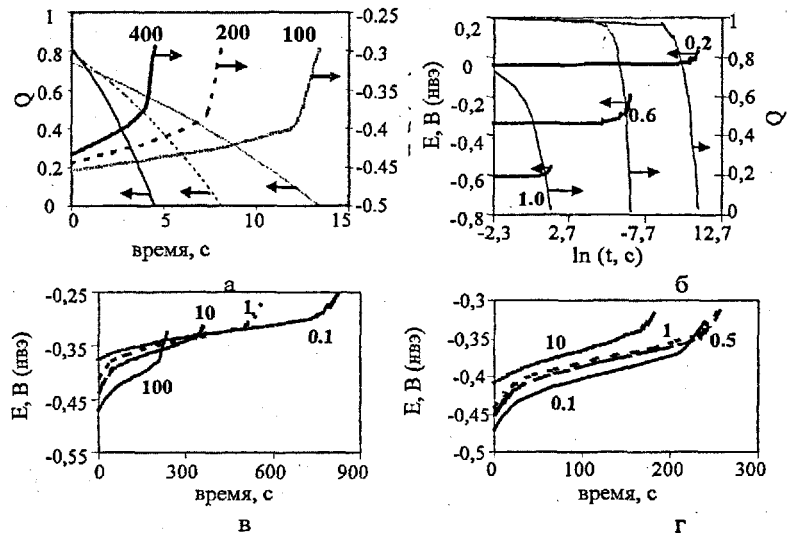


Рис. 3. Изменение потенциала и доли поверхности анодного растворения при различных значениях следующих параметров: а – концентрации соли осаждающегося металла, моль/м^3; б – начальной ЭДС цементации, В; токов обмена (А/м^2) металла M_1 (в) i_{01}, (в) и водорода i_{0H1} (г) (цифрами на кривых указаны значения изменяемых параметров)

анализа полученного сухого порошка. Плотность размещения растущих вершин N тесно связана с дендритностью осадка и, следовательно, с насыпной плотностью порошка.

Для оценки связи динамики роста и структуры дендритного осадка с основными параметрами, эту динамику определяющими, проведен численный эксперимент. В качестве таких параметров рассматриваются концентрация ионов восстанавливающегося металла, величина начальной ЭДС цементации, плотности тока обмена осаждающегося и растворяющегося металлов, а также плотности тока обмена водорода на металлах M_1 и M_2 (рис. 3). Момент контакта электрода с раствором характерен отрицательным «потенциалом погружения», близким к стационарному потенциалу металла-цементатора в растворе «фона», в котором электроактивный катион M_2^{z+} заменен, например, ионом магния. В разбавленных растворах соли восстанавливающегося металла потенциал в момент контакта имеет более отрицательное значение (рис. 3а). Характерной чертой всех приведенных хронопотенциограмм является постепенное изменение потенциала контактного обмена в положительную область, а затем, с приближением доли поверхности анодного растворения (Q) к нулю, ускоренное смещение в сторону равновесного потенциала металла M_2. Это связано со стремительным ростом анодной плотности тока из-за закрытия поверхности металла-цементатора тангенциально распространяющейся пленкой. В начале контактного обмена вклад тока восстановления металла на вершинах дендритов IM2 очень мал (рис. 4а) в силу малой поверхности вершин и того, что они

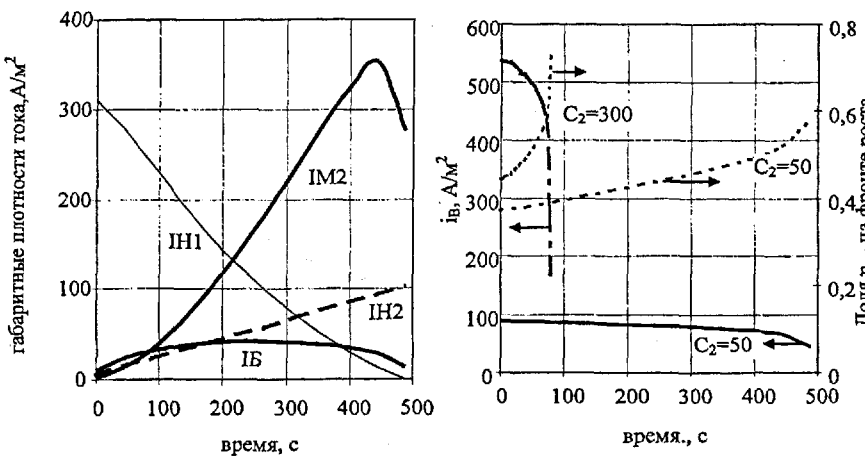


Рис. 4. Распределение катодных габаритных плотностей тока (а), изменение плотности тока i_B и доли активационного перенапряжения η_{act} в разряде металла на вершинах фронта роста (б)

находятся глубоко внутри диффузионного слоя. В этот период с наибольшей скоростью выделяется водород, если перенапряжение водорода на металле M_1 не слишком велико. Постепенно процесс этот замедляется в связи со снижением катодного перенапряжения. Контролируемый диффузией рост тангенциальной пленки вносит вклад в катодную составляющую тока в виде ІБ. Параллельное с металлом выделение водорода играет заметную роль в динамике формирования дендритного осадка. Перемешивание приэлектродного пространства снимает транспортные ограничения, уменьшая эффективную толщину диффузионного слоя, величину которого рассчитывали по Фогту в зависимости от текущей плотности тока i_H и известной связи диаметра водородного пузырька с электродным потенциалом. Учитывая катодный ток, восстанавливающийся водород способствует быстрому подъему анодной плотности тока, что ускоряет смещение потенциала в положительную область и способствует быстрой остановке процесса (рис. 3в). Замедление роста слоя дендритного осадка приводит к снижению плотности тока i_B (рис. 4б) и увеличению в дендритном осадке доли вершин с большим радиусом r_B (рис. 5а). Смешанный контроль кристаллизации металла на вершинах дендритов позволяет рассчитывать изменение в процессе роста осадка перенапряжение $\eta=E-E_{P,2}$ и его составляющие: активационное η_a и диффузионное $\eta_д$ перенапряжения

$$\eta = -\frac{1}{b_2}\ln\left(\frac{i_B}{i_{0,2}}\right) + \frac{1}{b_2}\ln\left(1-\frac{i_B}{i_{пр}}\right), \quad (20)$$

каковыми являются соответственно первое и второе слагаемые уравнения (20). При изменении параметров, определяющих динамику формирования и роста осадка (рис. 3), в каждой из численных задач проводили анализ хронопотенциограмм и природы перенапряжения на вершинах дендритов, скорости их удлинения, изменения плотности тока i_B. Во всех рассмотренных случаях установлена смена контролирующей стадии в ходе восстановления металла M_2 на вершинах фронта роста. Доля активационной составляющей перенапряжения кристаллизации на вершинах дендритов растет при уменьшении величины начальной ЭДС цементации, увеличении концентрации соли восстанавливающегося металла (рис. 4б), а также повышении плотностей токов обмена восстанавливающегося металла (табл.) и водорода. Продолжительность периода активной цементации снижается при увеличении значения начальной ЭДС процесса, и с ростом концентрации в растворе ионов водорода и ионов восстанавливающегося металла. Это может служить основой для выбора длительности периода наращивания осадка между встряхиваниями электрода в промышленных ваннах.

Анализ соотношения между катодными токами восстановления металла в виде дендритов ІМ2 и в виде тонкой распространяющейся по поверхности электрода пленки ІБ позволяет делать заключение о преобладании той или иной структуры в получаемом контактным обменом осадке.

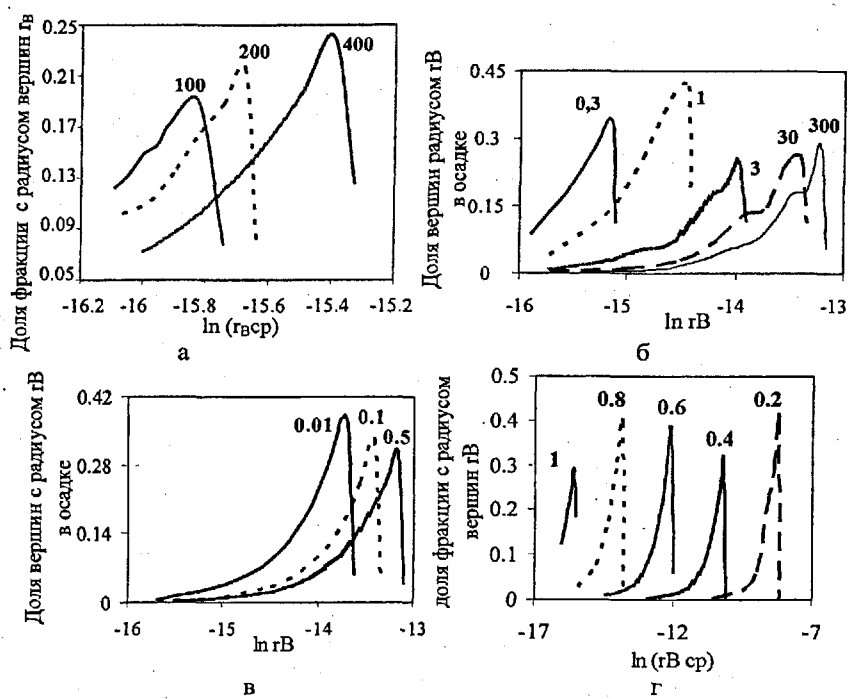


Рис. 5. Влияние концентрации осаждающегося металла (а); токов обмена i_{02} (б) и i_{01} (в); начальной ЭДС цементации (г) на распределение по радиусам вершин дендритов

Таблица

Доля активационного перенапряжения восстановления металла $M_2(\eta_{act})$ на вершинах дендритов при разных значениях плотности тока обмена i_{02}

t, с	Доля активационного перенапряжения(η_{act}) при плотности тока обмена i_{02}, А/м^2				
	300	30	3	1	0,3
0	0,1007	0,4	0,8096	0,9173	0,9719
48,4	0,1132	0,431	0,8212	0,9193	0,9722
96,7	0,1297	0,466	0,8367	0,9224	0,9727
145,1	0,148	0,497	0,8524	0,9268	0,9734
193,5	0,1728	0,529	0,8693	0,9332	0,9748
241,8	0,229	0,574	0,8935	0,9452	0,9783
266	0,5791	0,642	0,9294	0,9666	0,9876

В третьей главе «Динамика цементации меди из растворов различной природы и состава» описаны результаты экспериментальных хронопотенциографических исследований. Для наблюдения за процессом контактного вытеснения использовали установку, которая позволяет одновременно фиксировать изменение потенциала электрода и проводить видеозапись роста дендритного осадка. Экспериментальное исследование выполняли в следующих системах: $Zn|CuSO_4$; $Fe|CuSO_4$; $Fe|CuSO_4$, H_2SO_4; $Zn|CuC_2H_4(CH_2)$ (этилендиаминовый); $Cd|CuSO_4$; $Cd|Cu(NO_3)_2$; $Pb|Cu(NO_3)_2$; $Pb|Cu(Ac)_2$; $Zn|CoSO_4$; $Zn|CdSO_4$; $Zn|FeSO_4$; $Zn|Pb(NO_3)_2$.

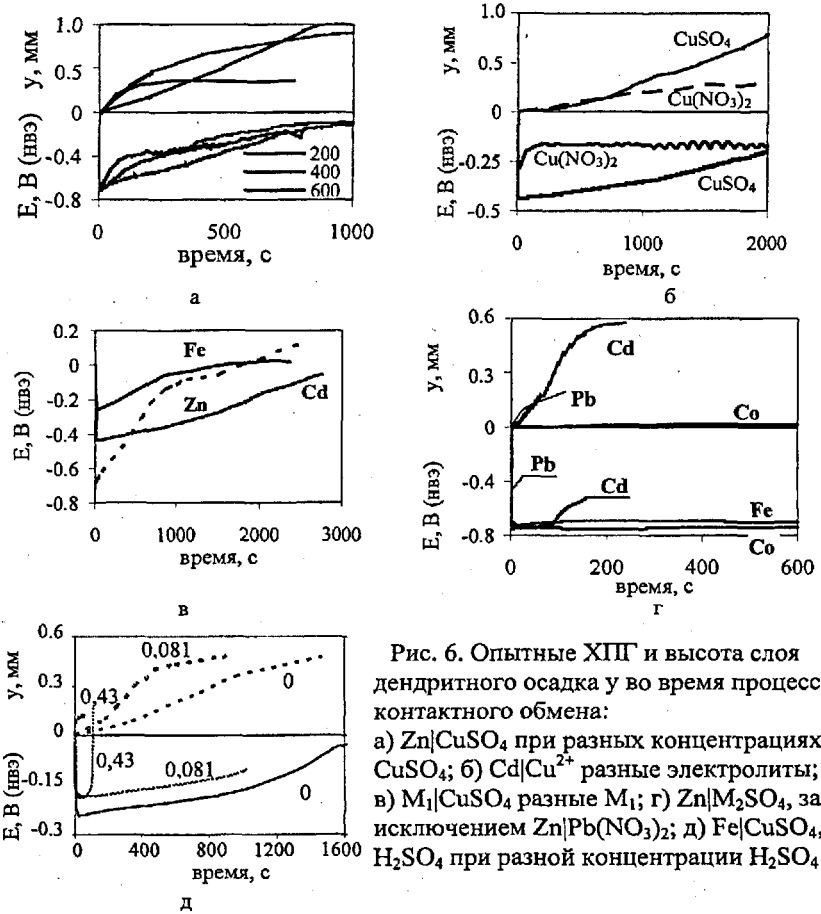


Рис. 6. Опытные ХПГ и высота слоя дендритного осадка у во время процесса контактного обмена:
а) $Zn|CuSO_4$ при разных концентрациях $CuSO_4$; б) $Cd|Cu^{2+}$ разные электролиты; в) $M_1|CuSO_4$ разные M_1; г) $Zn|M_2SO_4$, за исключением $Zn|Pb(NO_3)_2$; д) $Fe|CuSO_4$, H_2SO_4 при разной концентрации H_2SO_4

Растворы готовили из солей марки ХЧ и в ряде случаев дополнительно перекристаллизовывали с конечным прокаливанием сухой соли под вакуумом. Поверхность электродов диаметром 2-2,5 мм и высотой 10-15 мм подготавливали перед экспериментом полировали с последующей промывкой. Оценку плотности размещения образовавшихся зародышей N_0 металла M_2 и их радиуса проводили анализом изображений контактно выделившегося осадка на начальных стадиях кристаллизации (1-2 с), полученных в лучах вторичных электронов с помощью растрового электронного микроскопа JSM 5900 LV. Примеры обработки экспериментальных материалов приведены на рис.6.

Результаты видеонаблюдений показывают, что во всех случаях существует качественное согласие эксперимента с моделью. Так, длина дендритов увеличивается во времени неравномерно (рис. 6 а, б, г и д); снижение скорости утолщения осадка и практическое достижение предельного уровня говорит, согласно модельным представлениям о снижении плотности тока i_B до очень малых значений (рис. 4б). На всех опытных хронопотенциограммах (рис. 6) процесс начинается с наиболее отрицательного потенциала; рост дендритов сопровождается смещением его в более положительную область, а остановка роста – еще более быстрым сдвигом. Если выделение осадка не сопровождалось его осыпанием (рис. 6 г и д), именно таким сдвигом отмечалось окончание активного осаждения металла M_2. Повышение концентрации разряжающихся ионов металла сокращает период активной цементации (рис. 6а), так же как и увеличение концентрации кислоты в растворе (рис. 6д). Такие же зависимости наблюдаются на модельных расчетных хронопотенциограммах (рис. 3 а, г). Повышение начальной ЭДС контактного обмена увеличивает, согласно модели, период активной цементации (рис. 3б). На опыте при замене железа на цинк в процессе выделения меди увеличение начальной ЭДС цементации контактного обмена действительно приводит к удлинению периода активной цементации (рис. 6 а, б). В целом динамика роста дендритного осадка и изменения потенциала существенно меняется от одной системы к другой. Сравнение эксперимента с модельными расчетами можно проводить только с использованием конкретных кинетических параметров реальных электродных реакций.

Кинетические параметры электродных процессов были рассчитаны по стационарным поляризационным кривым восстановления соответствующих металлов в исследуемых растворах, а также водорода как на металле-цементаторе M_1, так и на металле M_2. Растворения металла M_1 проводили в растворе, содержащем эквивалентное содержанию ионов M_2^{z+} количество соли электронеактивного металла. На рис. 7 поляризационные кривые восстановления меди из растворов $CuSO_4$ представлены в сочетании с кривыми анодного растворения железа, кадмия и кобальта в $MgSO_4$, имеющего одинаковую ионную силу с сульфатом меди.

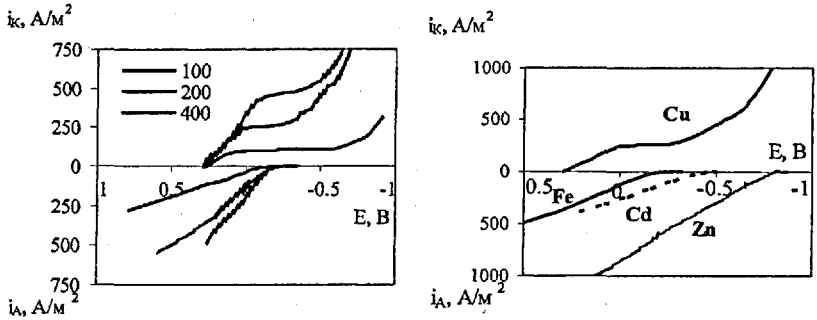


Рис. 7. Поляризационные кривые в системах: Fe|$CuSO_4$ при разных концентрациях $CuSO_4$ (а); M_1|$CuSO_4$ (б)

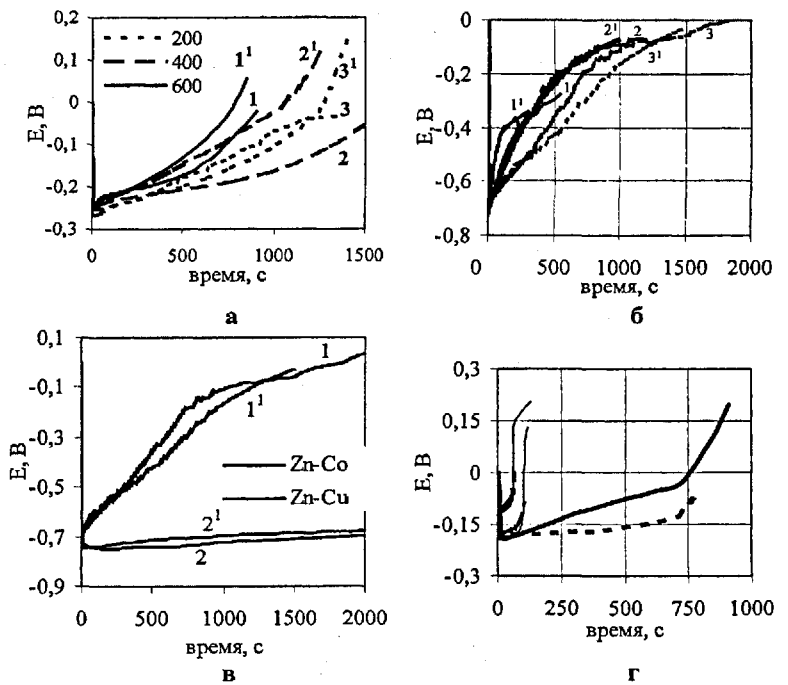
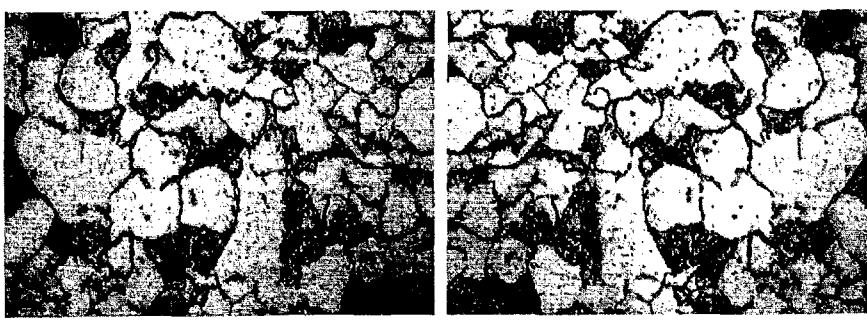


Рис. 8. Опытные (1,2,3) и рассчитанные по модели (1^1,2^1,3^1) хронопотенциограммы: а) Fe|$CuSO_4$ и б) Zn|$CuSO_4$ при разных концентрациях $CuSO_4$; в) Zn|$CuSO_4$ и Zn|$CoSO_4$; г) Fe|$CuSO_4$, H_2SO_4 при разной концентрации H_2SO_4 модель – пунктир

Расчетные кривые, близкие к измеренным в эксперименте, удается получить для ряда случаев. Это контактное выделение одного металла разными металлами-цементаторами (рис. 8а, б); цементация из растворов с различным содержанием соли осаждаемого металла (рис. 8 а, б); выделение разных металлов одним цементатором (рис. 8в); осаждение из растворов с различным содержанием кислоты (рис. 8г).

Как видно из рис. 8, рассчитанные по модели хронопотенциограммы с использованием найденных кинетических параметров электродных процессов, близки к полученным опытным ХПГ, но не совпадают с ними полностью. Это связано с невозможностью учета в модели некоторых явлений. Например, модель не описывает наблюдаемое иногда в ходе эксперимента осыпание осадка под действием гравитационных сил. Осыпающийся осадок, освобождает поверхность металла-цементатора, на которой вновь продолжается процесс. Такое явление наблюдалось при получении опытных хронопотенциограмм, ему отвечает «автоколебание» потенциала (рис. 6б). Модель также не учитывает самоорганизующиеся свойства системы, на которые указывает фрактальная размерность осадка. Вместе с тем данные использованных модельных расчетов позволяют оценить важные характеристики процесса: периодичность обязательного встряхивания электрода, распределение осадка по радиусам вершин и связанную с насыпной плотностью порошка дендритность получаемого осадка. Таким образом, с помощью развитых модельных представлений удалось получить новые сведения о процессах внутреннего электролиза, включающего сопряженное анодное растворение электроотрицательного металла и катодное восстановление электроположительного металла и водорода.

В четвертой главе предложено использование метода контактного вытеснения для неразрушающего контроля теплоэнергетического оборудования.



а б

Рис. 10. Шлиф-оригинал (а) и реплика (б), материал сталь 12Х1МФ, увеличение 500

Показана возможность применения процесса цементации для получения металлографических реплик с целью неразрушающего контроля микроструктуры металла средствами оптической металлографии. Задачей контактного обмена в этом случае является получение плотной сплошной пленки восстановленного металла, воспроизводящего поверхность основы с максимальной точностью. Следовательно скорость линейного распространения контролируемого диффузионной доставкой роста пленки должна быть существенно увеличена, а продолжительность осаждения – уменьшена, чтобы на поверхности осадка не успели развиться внутри диффузионного слоя дендриты металла M_2. Процедура получения реплики состоит в нанесении на исследуемую поверхность тонкого слоя электролита тампоном, смоченным реакционной смесью. Сразу после этого сверху наносят коллодиевый раствор, который после высыхания снимают и сразу хорошо промывают этиловым спиртом во избежание окисления. Вместе с этой пленкой снимается и металлическая реплика. Реплику просматривают в лабораторных условиях на металлографическом микроскопе. При этом определяют составляющие микроструктуры металла объекта контроля, определяют степень сфероидизации сорбита, микроповрежденность металла (наличие микропор) и балл микроповрежденности. При необходимости проводят документирование (фотографирование) микроструктуры (рис. 10). Получены акты на внедрение предлагаемого метода неразрушающего контроля на Павлодарской и Экибастузской ГРЭС.

Выводы:

1. Получен обширный экспериментальный материал по кинетике контактного вытеснения и структурным показателям осадков более чем в 10 различных системах, с сопутствующим выделением водорода.
2. Разработана математическая модель процесса цементации с учетом сопутствующего процесса восстановления водорода. В качестве переменных приняты структурные характеристики осадка (высота слоя контактно осажденного осадка, радиус тангенциально распространяющейся пленки, радиус вершин дендритов), а также скорости протекающих электрохимических процессов (растворения металла-цементатора, восстановление осаждающегося металла, восстановление водорода).
3. Методом численного эксперимента в ППП «MathCAD» изучено влияние основных факторов на динамику процесса цементации: величины начальной ЭДС цементации, кинетических параметров протекающих электрохимических процессов, состава электролита, концентрации осаждающегося металла, продолжительности процесса, которые влияют на скорость роста осадка и определяют его структуру.

4. Разработана методика эксперимента, включающая одновременную регистрацию хронопотенциограммы контактного обмена и видеоизображение процесса развития осадка.
5. Проведено сравнение полученных на опыте и рассчитанных по модели хронопотенциограмм контактного вытеснения в различных системах. Показана неплохая сходимость модельных и расчетных зависимостей. Предложено использование данной модели для оценки изменения структуры, получаемого при контактном вытеснении осадка, и скоростей протекающих электрохимических процессов.
6. При включении в модель экспериментальных и справочных значений кинетических параметров было выполнено математическое моделирование количественно воспроизводящее процесс роста и формирования структуры исследованных электрохимических систем.
7. Показана возможность цементационного осаждения медных реплик для мониторинга микроструктуры металла теплоэнергетического оборудования. Разработан состав электролита и методика получения реплик, адекватно отображающих микроструктуру металла объекта контроля.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Оценка структурных изменений рыхлого осадка при электролизе и цементации и протекторные свойства металлонаполненных покрытий / Мурашова И.Б., Останина Т.Н., Рудой В.М., Даринцева А.Б. // Материалы международной научно-практической конференции «Порошковые и композиционные материалы, структура, свойства, технологии получения», г. Новочеркасск, 16-20 сентября 2002 г., С.48
2. Мурашова И.Б., Даринцева А.Б., Горелкина П.А. Модель контактного выделения металла в виде дендритного осадка из водного раствора // Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая. № 3(15). Екатеринбург, 2003. С.112 – 119.
3. Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Горелкина П.А. Динамика контактного обмена в водном растворе // Тезисы докладов Всероссийской научно-практ. конференции. «Гальванотехника, обработка поверхности», г. Москва, 2003 г., С.88.
4. Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Горелкина П.А. Динамика формообразования дендритного осадка при извлечении цветных металлов из водных растворов методом контактного обмена // Материалы 2й международной конференции «Металлургия цветных и редких металлов», г. Красноярск, 2003 г., С.83
5. Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Горелкина П.А. Влияние совместно выделяющегося водорода на динамику контактного вытеснения металла // Материалы докладов Хй межрегиональной научно-технической конференции «Проблемы химии и химической технологии», г. Тамбов, 2003 г., С.143

6. *Выбор состава электролита меднения для получения медных реплик для* неразрушающего контроля микроструктуры металла теплотехнического оборудования / Даринцева А.Б., Артамонов В.В., Артамонов В.П., Мурашова И.Б., // Тезисы докладов научно-практической конференции «Теория и практика электрохимических технологий. Современное состояние и перспективы развития», г. Екатеринбург, 2003 г., С.22
7. Теория формирования структурных характеристик электролитических порошков, определяющих их технологические свойства и эффективность использования в металлонаполненных композициях / Останина Т.Н., Мурашова И.Б., Рудой В.М., Даринцева А.Б., Козлова А.Н., Суздальцев А.В. // Функциональные порошковые материалы. Сборник статей. Пермь: 2003. Вып.1. С.22-23.
8. Суздальцев А.В., Даринцева А.Б., Мурашова И.Б. Динамика контактного обмена металлов в водных растворах // Тезисы докладов XIV Российской студенческой конференции, посвященной 80-летию со дня рождения профессора В.Ф. Барковского, Екатеринбург 20-23 апреля 2004. С. 358
9. Зависимость структурных характеристик цементационного рыхлого осадка от концентрации водного раствора / Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Артамонов В.В., Горелкина П.А. // Вестник ПГТУ Выпуск № 9, Проблемы современных материалов и технологий, 2003 г. С. 134-142
10. Артамонов В.В., Даринцева А.Б. Электроосаждение как способ получения реплик для неразрушающего контроля микроструктуры металла теплоэнергетического оборудования // 3-я Международная выставка и конференция «Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности» Тезисы докладов, Москва 17-18 марта 2004 г. С. 41
11. Выбор состава электролита для получения медных реплик при неразрушающем контроле микроструктуры металла теплотехнического оборудования / Даринцева А.Б., Артамонов В.В., Артамонов В.П., Мурашова И.Б. // Вестник УГТУ-УПИ № 14(44), серия химическая, «Теория и практика электрохимических процессов», Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004, С. 53-58
12. Даринцева А.Б., Суздальцев А.В., Мурашова И.Б. Исследование динамики контактного обмена металлов в водных растворах // Сборник научных трудов международной конференции «Новые перспективные материалы и технологии их получения (НПМ) – 2004», РПК «Политехник», Волгоград, 20-23 сентября 2004. Т. 2. С. 99-100
13. Артамонов В.В., Даринцева А.Б., Артамонов В.П. Металлические реплики для неразрушающего контроля микроструктуры теплоэнергетического оборудования // Контроль. Диагностика № 2 (80) 2005 г. С. 5-7

14. Даринцева А.Б., Мурашова И.Б. Зависимость динамики контактного обмена в водном растворе от кинетических параметров электродных процессов // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сборник статей молодых ученых. Саратов: СГТУ, 2005. С. 317-321
15. Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Суздальцев А.В. Моделирование процесса цементации с учетом совместного процесса восстановления водорода // II Всероссийская конференция физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах <ФАГРАН-2004>. Воронеж. 10-15 октября. 2004. Материалы конференции. Т. 1. С. 59-62.
16. Формирование структурных характеристик электролитических порошков, определяющих их технологические свойства, с учетом фрактальной размерности дендритных осадков / Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Суздальцев А.В., Артамонов В.В. // Функциональные порошковые материалы, 2004, Выпуск 2, Пермь, НЦПМ. С. 56- 59
17. Формирование структурных характеристик электролитических порошков, определяющих их технологические свойства, с учетом фрактальной размерности дендритных осадков / Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Суздальцев А.В., Артамонов В.В. // Функциональные порошковые материалы, 2004. Выпуск 10. Пермь: НЦПМ. С. 124- 128
18. Account for fractal charachteristics in modeling of dendritic deposit growth / Murashova I.B., Rudoy V.M., Darintseva A.B., Burchanova N.G. // 8th International Frumkin Symposium "Kinetics of electrode processes", Moscow, 2005, p.293
19. Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Коротаев А.Н. Динамика роста и структура дендритного осадка, полученного при контактном обмене в водном растворе // Современные аспекты электрокристаллизации металлов: Тезисы докладов конференции, посвященной 80-летию со дня рождения академика А.Н. Барабошкина, Екатеринбург, 16-17 ноября 2005 г. С 106-107
20. Даринцева А.Б., Мурашова И.Б. О возможности априорной оценки структурных изменений дендритного осадка при контактном вытеснении металла из раствора // Вестник ПГТУ «Проблемы современных материалов и технологий», 2005. Вып. № 11. С.136-122
21. Даринцева А.Б., Мурашова И.Б. Прогнозирование структурных характеристик осадков, полученных из раствора методом контактного обмена // Современные электрохимические технологии в машиностроении. Материалы V Междун. научно-практ. семинара. г. Иваново, Россия, 28-29 ноября 2005г
22. Даринцева А.Б., Мурашова И.Б., Артамонов В.В. Контактное выделение металлов в виде дендритного осадка из водного раствора. Динамика роста и структурные характеристики //Сборник трудов второй международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности», Санкт-Петербург, 2006. СПб: Политехн. ун-т. Т. 4. с. 93-94

23. Даринцева А.Б., Мурашова И.Б. Зависимость структуры контактно выделенного металла от кинетических параметров анодного растворения металла-цементатора // Тезисы доклада 3 Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности», 12-14 апреля, Москва, 2006. С.60-63

Подписано в печать 31.05.2006 Формат 60 х 84 1/16 Бумага писчая
Офсетная печать Тираж 100 Заказ № 212

Ризография НИЧ УГТУ-УПИ
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19