

На правах рукописи

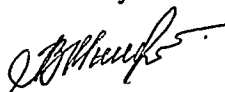
ЖЕЛЕЗНОВА Лариса Вячеславовна

**СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ
СОСОЗДАНИИ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА Fe-Ni-Cr ИЗ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ СОЛЕЙ**

Специальность 02.00.05. – Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Саратов 2006

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет»

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
Попова Светлана Степановна

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор
Серянов Юрий Владимирович

кандидат химических наук, с.н.с.
Иванова Светлана Борисовна

Ведущая организация

Казанский государственный
технологический университет

Защита состоится «1» декабря 2006 г. на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при Саратовском государственном техническом университете по адресу: 413100, г. Энгельс, пл. Свободы, 17, Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ, ауд. 237.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке СГТУ по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77.

Автореферат разослан «28» октября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.В.Ефанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

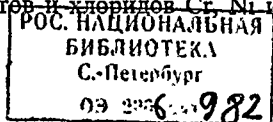
Актуальность темы. Хорошо известно, что микротвердость осадков электролитического железа и его сплавов с никелем и хромом можно варьировать в широких пределах через протекающую параллельно реакцию выделения водорода путем изменения температуры, состава раствора, времени электролиза. В этой связи нанесение сплавов железо-никель, железо-хром, железо-никель-хром является предпочтительным в восстановительной технологии ремонтной индустрии транспортных средств. Низкое внутреннее напряжение, достаточная микротвердость, удовлетворительные коррозионные характеристики сплава железо-никель-хром позволяют широко использовать его в промышленности как защитно-декоративное, твердое, износостойкое покрытие. Осаждаемые из водных растворов солей Cr (III) хромовые покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью, а по твердости превосходят высокоуглеродистую сталь, но высокая пористость и склонность к растрескиванию, вследствие наводороживания, ограничивают их применение. Поэтому получение многокомпонентных сплавов системы Fe-Ni-Cr путем электролитического соосаждения из растворов смеси солей является весьма перспективным направлением. Однако, сведения о таких покрытиях очень немногочисленны. Практически отсутствуют данные о кинетике и механизме процессов сплавообразования при соосаждении железа, никеля и хрома во взаимосвязи с физико-химическими превращениями в объеме раствора, о роли ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в объеме раствора и их влиянии на процесс сольватации межфазной границы, определяющий особенности формирования структуры осадков сплавов, морфологию их роста в условиях протекания сопутствующего процесса выделения водорода. Таким образом, тема работы актуальна.

Диссертация выполнена в рамках научных исследований кафедры «Технология электрохимических производств» в соответствии с планом важнейших НИР СГТУ по направлению «Исследование и разработка научных основ электрохимических технологий получения новых материалов» (рег. № 01200205598), а также в соответствии с программой «Поисковые и прикладные исследования ВШ в приоритетных направлениях науки и техники (раздел 4.1 – Перспективные материалы)».

Цель работы состояла в исследовании влияния физико-химических процессов в объеме раствора на закономерности электрохимического сплавообразования при соосаждении железа, никеля и хрома из растворов смеси их солей в условиях сопутствующего процесса выделения водорода.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- провести систематические исследования вязкости, плотности, электропроводности растворов сульфатов и хлоридов Cr, Ni и Fe, а



также их смесей в широком интервале концентраций, температур и варьируемых составов;

- определить квазитермодинамические характеристики вязкого течения растворов в исследуемом интервале температур, концентраций и составов растворов;
- определить энергию активации вязкого течения и электропроводности растворов солей и зависимость ее от концентрации потенциалопределяющих ионов в присутствии комплексообразующих и буферирующих добавок;
- установить взаимосвязь между энергетическими характеристиками растворов и кинетическими закономерностями процесса сплавообразования;
- установить природу влияния состава раствора на свойства формируемых в разных условиях электролиза осадков сплавов, микрорельеф и смачиваемость их поверхности;
- разработать критерии подбора состава раствора электролита, обеспечивающего получение качественных осадков сплава заданного функционального назначения.

Научная новизна работы. Получены и систематизированы данные по влиянию температуры, состава и концентрации компонентов в растворе, режимов электролиза (плотность тока, время электролиза, температура, потенциал) на кинетику образования сплавов при соосаждении Fe, Ni и Cr из растворов смеси их солей. В формируемых осадках выявлено установление градиента концентрации компонентов по толщине сплава. Показано, что концентрация никеля минимальна на границе с раствором и увеличивается по мере продвижения в глубь сплава к основе. Для распределения хрома по толщине осадка характерна обратная зависимость. Установлено, что вначале на поверхности выделяется никель, который катализирует процесс образования зародышей сплава железо-никель и их разрастание в сплошной слой. Затем внедряются атомы хрома. На всех этапах, согласно измерениям pH_2 и результатам вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС), процессу сплавообразования сопутствует процесс разряда ионов водорода. Показана определяющая роль процессов комплексообразования в растворе на кинетику внедрения разряжающихся ионов Cr(III). Установлен периодический характер зависимости смачиваемости поверхности сплава железо-никель-хром от состава, концентрации и температуры растворов и потенциала поляризации. Показано, что величина смачиваемости может быть использована в качестве критерия подбора состава электролита и режима электролиза. Системный подход к постановке экспериментов по измерению вязкости, плотности, электропроводности растворов в широком интервале температур, концентраций, составов позволил определить квазитермодинамические характеристики растворов, энергию активации вязкого течения и

4

электропроводности и их влияние на кинетические характеристики процесса сплавообразования.

Практическая значимость результатов работы. Разработанные составы электролитов обеспечивают формирование равномерных мелкозернистых осадков сплавов железо-никель-хром, обладающих высокой коррозионной и износостойкостью и хорошей адгезией к основе. Результаты работы прошли успешные испытания на ЗАО «Трансмаш», РТП «Энгельсспецремтехпред»ООО и внедрены в учебный процесс.

Степень обоснованности результатов работы и их апробация. В работе использован комплекс современных, независимых, взаимодополняющих электрохимических и физико-химических методов исследования: хроноамперометрия, хронопотенциометрия, pH , – метрия приэлектродного слоя, метод смачиваемости поверхности, масс – спектрометрия вторичных ионов, металлографический анализ, лазерный микроспектральный анализ, профилографирование поверхности. Для обоснования взаимосвязи между энергетическими характеристиками растворов электролитов, кинетическими характеристиками сплавообразования и свойствами электролитических металлических покрытий были получены и проанализированы систематические данные по вязкости, плотности и электропроводности использованных в работе растворов электролитов в широком интервале температур, концентраций и составов, представляющие ценный справочный материал.

Основные результаты диссертационной работы доложены на Международных и Всероссийских конференциях: «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (Саратов, 2000, 2005), «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология» (Саратов, 2001), «Гальванотехника, обработка поверхности и экология» (Москва, 2002), «Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении» (Пенза, 2002), «Современные электрохимические технологии» (Саратов, 2002), «Современные решения экологических проблем гальванического производства» (Москва, 2002), «Современные электрохимические технологии в машиностроении» (Иваново, 2005), 8-й Международный Фрумкинский симпозиум «Кинетика электродных процессов» (Москва, 2005), «Покрытия и обработка поверхности» (Москва, 2006), «Совершенствование технологии гальванических покрытий» (Киров, 2006).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ, из них 2 статьи в центральной печати, 10 в реферируемых сборниках научных трудов и 2 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка использованной литературы из 148 наименований, приложения. Работа изложена на ___ страницах и включает ___ рисунков и ___ таблиц.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- кинетические закономерности процесса сплавообразования в системе Fe-Ni-Cr при электролитическом соосаждении из солевого раствора;
- взаимосвязь между микрорельефом растущей поверхности, ее смачиваемостью и pH_2 приэлектродного слоя;
- систематические данные по вязкости, плотности и электропроводности использованных в работе растворов электролитов в широком интервале температур, концентраций и составов;
- квазитермодинамические характеристики исследованных электролитных систем и их взаимосвязь с сольватационными эффектами на границе раздела фаз;
- взаимосвязь энергии активации вязкого течения и электропроводности в исследованных электролитных системах с кинетикой процесса образования и роста новой фазы на электроде;
- технологические рекомендации по подбору состава электролита, обеспечивающего формирование осадков с заданными функциональными свойствами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы, рассмотрены цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

Глава 1. Литературный обзор

Согласно анализу литературы по структуре и свойствам воды и водных растворов, в настоящее время наибольшим признанием пользуются структурные модели А.К. Лященко и О.Я. Самойлова. Уделено внимание проблеме положительной и отрицательной гидратации (сольватации), влиянию процессов объемной и поверхностной сольватации на кинетику электрохимических реакций в водных растворах. Проанализированы данные по механизму и кинетике образования и роста осадков многокомпонентных сплавов при электролитическом соосаждении двух и более металлов из растворов их солей. Анализ литературных данных по формированию сплавов Fe-Cr и Fe-Ni показал, что при совместном электровосстановлении Fe^{2+} и Cr^{3+} выше скорость разряда ионов хрома, а при осаждении сплава Fe-Ni выделяющийся никель ускоряет процесс осаждения железа. Очевидно, оба эти эффекта будут оказывать влияние на формирование трехкомпонентного сплава. Сведения о систематических исследованиях механизма и кинетики формирования сплавов системы Fe-Ni-Cr во взаимосвязи с физико-химическими процессами в растворах, содержащих ионы Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} в широком интервале температур, концентраций, составов практически отсутствуют.

Глава 2. Методика эксперимента

Объектами исследования служили электроды из стали 45, водные растворы $Cr_2(SO_4)_3$, $FeCl_2$, $NiSO_4$, NH_4Cl и их смеси, которые

использовались для приготовления сульфатно-хлоридного электролита при электроосаждении сплава железо-никель-хром. Рабочий диапазон концентраций 25 - 200 г/л. Область рабочих температур 20 - 60°C. Растворы готовили на основе бидистиллированной воды и реактивов марки «х.ч.». Для измерения плотности использовали набор денсиметров (ГОСТ 1300-74). На основе зависимости плотности ρ от температуры рассчитывали температурный коэффициент расширения

$$\alpha_p = \frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta t} \right). \quad (1)$$

Для определения кинематической вязкости ν использовали вискозиметр ВПЖ - 2 (ГОСТ 33-66). Кинематическую вязкость рассчитывали по времени истечения жидкости

$$\nu = \tau \cdot k, \quad (2)$$

где τ - время истечения жидкости через капилляр вискозиметра, с; k - постоянная вискозиметра. Динамическую вязкость η рассчитывали по уравнению

$$\eta = \nu \cdot \rho, \quad (3)$$

и использовали ее в соответствии с уравнением Эйринга

$$\eta = \frac{hNA}{V} \cdot e^{-\Delta S^*/R} \cdot e^{\Delta H^*/RT} = \frac{hNA}{V} \cdot e^{\Delta G^*/RT}, \quad (4)$$

где h - постоянная Планка; $V = \bar{M}/\rho$ - молярный объем раствора; $\bar{M}$ - средний молекулярный вес компонентов; A - число Авогадро; N - весовая мольная доля компонента, для расчета энтропии ΔS^* , энтальпии ΔH^* и свободной энергии ΔG^* активации вязкого течения:

$$\Delta G^* = RT[(\ln(\nu \cdot \bar{M}) - \ln(h \cdot N_A))], \quad (5)$$

$$\Delta H^* = 2,3R \cdot \frac{\Delta \lg \nu}{\Delta(1/T)}, \quad (6)$$

$$\Delta S^* = (\Delta H^* - \Delta G^*)/T. \quad (7)$$

Измерение электропроводности проводили при помощи электродов из нержавеющей стали на «Кондуктометре ЭКСПЕРТ-002-2-6-Н-С, ТУ 4215-004-52722949-2002» (ГОСТ 16851-71). Изотермы вязкого течения (рис. 1) и электропроводности (рис. 2) для растворов всех исследованных составов в выбранном интервале концентраций анализировались в аррениусовских координатах $\lg \eta - 1/T$ и $\lg \sigma - 1/T$. При изучении кинетики и механизма электроосаждения сплава Fe-Ni-Cr из растворов указанных выше составов в качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали пластины из стали 45. Поверхность рабочих электродов составляла 1 см². Электроды предварительно подвергали электрохимической обработке: катодной обработке в 10%-м растворе HCl (ГОСТ 3118-77) (анод-титан) при плотности тока 10 А/дм² в течение 1 мин., затем анодной обработке в 48%-м растворе H₃PO₄ (ГОСТ 18704-78) (катод-свинец) в течение 3 с. при плотности тока 60 А/дм². Толщину покрытия контролировали по времени осаждения. Электрохимические исследования проводили на

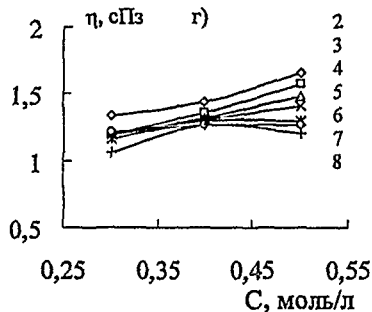
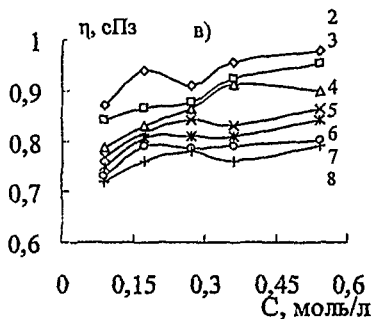
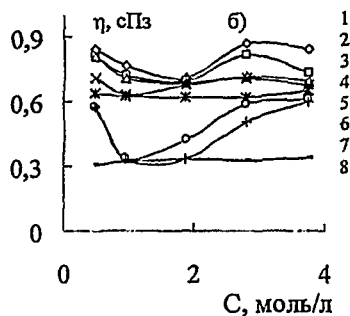
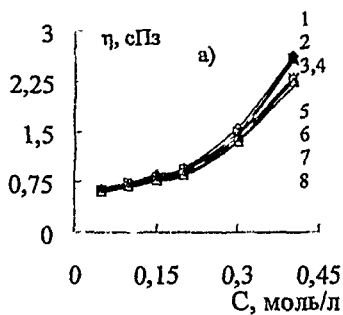


Рис. 1. Изотермы вязкости растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (а), NH_4Cl (б), $\text{NiSO}_4 + 1.87 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (в), $0.25 \text{ M NiSO}_4 + 0.2 \text{ M FeCl}_2 + 1.87 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.06 \text{ M HCl} + X \text{ M Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (г) при температурах: 1 – 25, 2 – 30, 3 – 35, 4 – 40, 5 – 45, 6 – 50, 7 – 55, 8 – 60°C

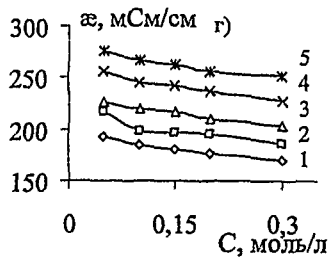
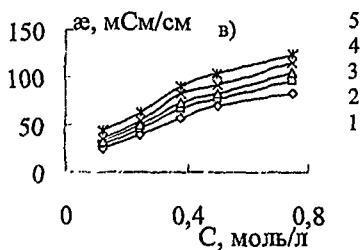
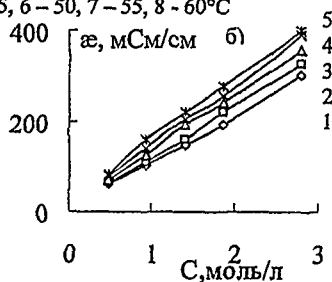
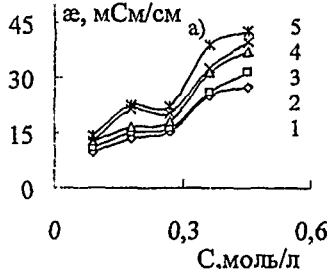


Рис. 2. Изотермы электропроводности растворов NiSO_4 (а), NH_4Cl (б), FeCl_2 (в), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 1.87 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ (г) при температурах: 1 – 25, 2 – 30, 3 – 35, 4 – 40, 5 – 45°C

потенциостате П-5848 в гальваностатическом, потенциостатическом и потенциодинамическом режимах. Для регистрации тока и потенциала использовали самопишущий потенциометр КСП-4. Потенциалы регистрировали относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Кривые $i-t$ (рис. 3) анализировали в координатах i , $1/\sqrt{t}$ и $\lg\left(\frac{i}{i^{(n-1)}}\right)-t^n$, что

позволило оценить диффузионные характеристики процесса и сделать заключение о механизме образования зародышей сплава и их роста. Состав покрытия определяли методом масс-спектрометрии вторичных ионов и лазерной микроспектрометрии.

Морфологию поверхности исследовали с помощью микроскопа EPIGNOST при увеличении 100 и 500 крат в комплекте с цифровым фотоаппаратом OLYMPUS. Для определения pH_s с помощью построения калибровочной кривой $E - pH_s$ использовали микросурьмяный электрод, потенциал которого устойчив в широком диапазоне pH .

При определении краевого угла смачивания θ путем проецирования контуров капли на экран в качестве источника света использовали диапроектор; микротвердость измеряли на приборе ПМТ-3 (ГОСТ 9450-76). Для определения коррозионной стойкости проводили испытания в камере солевого тумана (ГОСТ 9.308-85). Рассеивающую способность (РС) рассчитывали по методу Фильда.

Воспроизводимость результатов эксперимента оценивали с помощью критерия Кохрена.

Глава 3. Результаты эксперимента

3.1. Влияние концентрации, температуры и состава электролита на сольватационные процессы в объеме раствора

Известно, что в области первичной гидратации дипольные молекулы воды ориентируются в направлении иона. Это приводит к уменьшению их подвижности и вызывает диэлектрическое насыщение. Область вторичной (дальней) гидратации характеризуется более рыхлой структурой воды, а, следовательно, и меньшей вязкостью.

Как показывают экспериментальные данные, наиболее чувствительной к изменению концентрации и температуры оказалась вязкость растворов

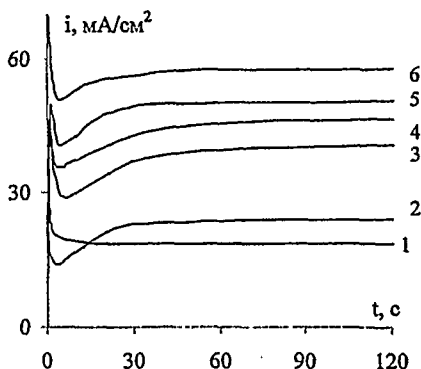


Рис.3. Кривые $i-t$ осаждения сплава Fe-Ni-Cr при $-E_k$, В: 1-0,8; 2-0,85; 3-0,9; 4-0,95; 5-1,0; 6-1,1

NH_4Cl (рис.1, б). При повышении концентрации от 0,47 до 1,87 моль/л наиболее глубокий минимум наблюдается при температурах 50 и 55 °С. Дальнейшее увеличение концентрации NH_4Cl до 2,8 моль/л приводит к росту вязкости раствора, но затем практически не изменяется, что свидетельствует об упорядочивании структуры раствора. Уменьшение максимума динамической вязкости с повышением температуры можно объяснить ослаблением структурирования в растворе. По воздействию на водный каркас ионы NH_4^+ и Cl^- относятся к группе структуроразрушающих ионов. При этом разрыв водородных связей сопровождается гидратацией ионов. Снижение динамической вязкости в области концентраций 0,47 – 1,87 моль/л свидетельствует о преобладании разрушающего эффекта. Усиление гидратации ионов NH_4^+ и Cl^- в диапазоне концентраций 1,87 – 2,8 моль/л приводит к увеличению вязкости раствора во всей исследованной области температур.

Для растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ характерно незначительное монотонное увеличение вязкости с увеличением концентрации соли от 0,05 до 0,2 моль/л, которое практически не зависит от температуры. В более концентрированных растворах (0,3 – 0,4 моль/л) происходит резкое (почти в 3 раза) увеличение вязкости. Монотонное возрастание динамической вязкости в области концентраций 0,05 – 0,2 моль/л обусловлено, вероятно, тем, что анионы SO_4^{2-} могут располагаться в полостях без заметного искажения структуры воды. При этом две молекулы воды в решетке замещаются двумя атомами кислорода из тетраэдра аниона, а два его других кислородных атома занимают две примыкающие полости. При этом сульфат-ионы образуют с молекулами воды короткие водородные связи и в растворах возможно появление гидратов $\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) - \text{O}(\text{H}_2\text{O})$ с переводом молекул воды в полости. С другой стороны, радиус иона Cr^{3+} (0,064 нм) меньше размеров промежуточных полостей воды (0,130 нм), и, следовательно, ионы Cr^{3+} должны стабилизировать структуру раствора, свободно располагаясь в полостях и связывая свободные молекулы воды в гидратные комплексы. Резкое возрастание вязкости при концентрациях более 0,2 моль/л, по-видимому, связано с новым структурированием, когда все молекулы воды переходят в ближнее окружение ионов и достигается граница полной гидратации. В формирующейся новой структуре раствора в качестве элементов структуры выступают гидратированные ионы, связанные между собой водородными связями. Введение добавки NH_4Cl приводит к увеличению динамической вязкости. Однако, действие добавки ослабевает с увеличением содержания сульфата хрома и при концентрации Cr(III) 0,4 моль/л изотерма вязкости подчиняется закономерностям, характерным для чистых растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Для растворов FeCl_2 характерно монотонное увеличение вязкости во всем исследованном диапазоне концентраций и температур. Структурирующее действие ионов Fe^{2+} ($r = 0,08$ нм) преобладает над

структуроразрушающим действием анионов Cl^- ($r = 0,181 \text{ нм}$). Введение добавки NH_4Cl усиливает структурирование раствора.

Изотермы вязкости растворов NiSO_4 и NiSO_4 в смеси с NH_4Cl (1,87 моль/л) показали, что конкурирующее действие разрушающих и стабилизирующих факторов на структуру растворителя ослабевает с введением добавки NH_4Cl .

В случае растворов смеси солей железа, никеля и хрома в присутствии добавки хлорида аммония при меняющемся содержании соли хрома (III) минимальное значение вязкости соответствует концентрации Cr^{3+} 0,3 моль/л при температуре 50-60 °C.

Расчет ΔS_η^* для растворов NiSO_4 , FeCl_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, а также их смесей с NH_4Cl (1,87 моль/л) показал, что во всей исследованной области температур степень упорядоченности молекул уменьшается, и структура жидкости становится более рыхлой. Для растворов NiSO_4 $-\Delta S_\eta^*$ составляет $\approx 30 \dots 40 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$ во всех условиях эксперимента. С увеличением концентрации соли от 0,09 до 0,18 моль/л наблюдается уменьшение величины $-\Delta S_\eta^*$, однако в более концентрированных растворах NiSO_4 (0,18 - 0,54 моль/л) наблюдается обратный эффект увеличения энтропии активации вязкого течения вследствие разупорядочения системы растворитель - растворенное вещество. Введение NH_4Cl сопровождается увеличением $-\Delta S_\eta^*$ до $26 \dots 35 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$ в области концентрации NiSO_4 0,09...0,27 моль/л, что согласуется с выводом о разупорядочивании системы вследствие разрушающего влияния ионов NH_4^+ и Cl^- на структуру воды.

Величина $-\Delta S_\eta^*$ для растворов FeCl_2 в области концентрации 0,13 ... 0,38 моль/л колеблется в пределах 38 ... 39 Дж/К·моль. В более концентрированных растворах (0,5 ... 1,01 моль/л) величина $-\Delta S_\eta^*$ достигает 40 ... 41 Дж/К·моль. При введении NH_4Cl величина $-\Delta S_\eta^*$ (рис. 4) составляет $\approx 35 \dots 40 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$. При дальнейшем увеличении концентрации FeCl_2 до 1,01 моль/л $-\Delta S_\eta^*$ составляет $\approx 41 \dots 44 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$.

Для растворов сульфата хрома(III) 0,05 ... 0,15 моль/л $-\Delta S_\eta^*$ изменяется в пределах от 43 до 33 Дж/К·моль. С ростом концентрации сульфата хрома до 0,4 моль/л $-\Delta S_\eta^*$ достигает 43 ... 45 Дж/К·моль. Введение NH_4Cl приводит к уменьшению энтропии активации вязкого течения по абсолютной величине до $\approx 25 \dots 55 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$.

Анализ результатов расчета энтальпии активации вязкого течения ΔH_η^* (табл. 1) показал, что формирующаяся в растворах NH_4Cl структура связей более стабильна, чем структура связей в воде (16,26 кДж/моль).

Для всех изученных растворов величина ΔH_η^* и соответственно стабильность формирующихся структур связей в эквимоларных растворах увеличивается в ряду $\text{Fe} < \text{Cr} < \text{Ni}$, по сравнению с исходной структурой воды.

Свободная энергия активации вязкого течения растворов ΔG_η^* (рис. 5) независимо от условий эксперимента увеличивается. Это может быть

связано с преобладающим влиянием фактора структурирования в изучаемых системах электролит - растворитель.

Таблица 1

Значения ΔH_{η}^* водных растворов сульфата хрома, хлорида железа и хлорида аммония.

Растворы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$		Растворы FeCl_2		Растворы NiSO_4	
Концентрация $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, моль/л	ΔH_{η}^* , кДж/моль	Концентрация FeCl_2 , моль/л	ΔH_{η}^* , кДж/моль	Концентрация NiSO_4 , моль/л	ΔH_{η}^* , кДж/моль
0,05	1,65	0,126	2,87	0,09	6,37
0,1	1,92	0,25	3,06	0,18	5,35
0,15	4,75	0,38	3,33	0,27	6,37
0,2	2,55	0,5	2,87	0,36	6,50
0,3	3,34	0,75	1,95	0,54	6,97
0,4	4,43	1,01	3,06	0,72	4,91
Растворы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 1,87 \text{ M NH}_4\text{Cl}$		Растворы $\text{FeCl}_2 + 1,87 \text{ M NH}_4\text{Cl}$		Растворы $\text{NiSO}_4 + 1,87 \text{ M NH}_4\text{Cl}$	
0,05	-	0,126	2,90	0,09	5,75
0,1	-	0,25	3,57	0,18	5,35
0,15	2,39	0,38	4,59	0,27	5,30
0,2	1,59	0,5	3,06	0,36	-
0,3	1,53	0,75	4,20	0,54	6,68
0,4	3,82	1,01	3,06	0,72	-

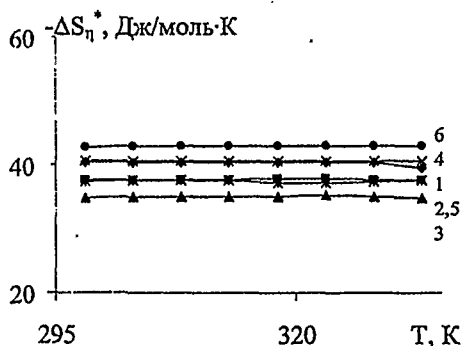


Рис. 4. Зависимость $-\Delta S_{\eta}^*$ от температуры растворов FeCl_2 с добавкой $1,87 \text{ M NH}_4\text{Cl}$, моль/л: 1-0,13; 2-0,25; 3-0,38; 4-0,50; 5-0,75, 6-1,01

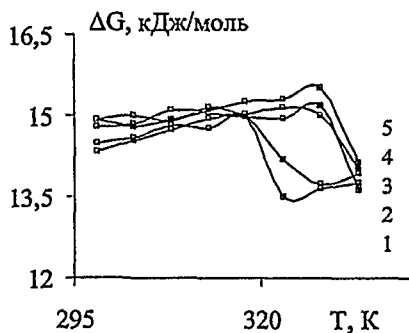


Рис. 5. Зависимость от температуры энергии активации вязкого течения ΔG_{η} растворов NH_4Cl , моль/л: 1-0,47; 2-0,94; 3-1,40; 4-1,87; 5-2,80

Для растворов NH_4Cl в области концентраций 0,47 ... 0,94 моль/л величина ΔG_{η}^* резко уменьшается при достижении 50 °С. В более концентрированных растворах (1,4 ... 2,8 моль/л) резкое уменьшение ΔG_{η}^* происходит при 60 °С. Это свидетельствует о дестабилизации структуры раствора.

Таким образом, структура связей в исследованных растворах оказалась наиболее чувствительной к добавке NH_4Cl .

3.2. Кинетические закономерности формирования слоя электролитического сплава Fe-Ni-Cr

С целью выяснения закономерностей процесса электроосаждения сплава Fe-Ni-Cr были сняты катодные хронопотенциограммы в широком диапазоне плотностей тока ($1...200 \text{ mA/cm}^2$), которые позволили выделить четыре области плотностей тока, mA/cm^2 : ≤ 20 ; $40...60$; $80...100$ и 200 . В области $i_k = 1 \text{ mA/cm}^2$ осаждается преимущественно никель; при $i_k = 5-20 \text{ mA/cm}^2$ - сплав железо-никель; в области $i_k = 20-50 \text{ mA/cm}^2$ облегчается разряд Cr(III) и образование монослоя зародышей сплава железо-никель-хром происходит раньше, раньше начинается рост слоя в толщину. Образование зародышей происходит по трехмерному механизму. Дальнейшее увеличение плотности тока до $80...100 \text{ mA/cm}^2$ сопровождается значительным накоплением на электроде адсорбированного водорода и резким смещением потенциала в отрицательную сторону. При достижении $-1,20... -1,36 \text{ V}$ ($i_k \geq 200 \text{ mA/cm}^2$) имеет место преимущественно выделение водорода. Поляризационная емкость в исследованном интервале i_k меняется от $1,6$ до 180 мФ/см^2 и делает ступенеобразный ход в области $i_k = 40...60 \text{ mA/cm}^2$. Последующий линейный ход зависимости $C_{\text{пол}} - i_k$ подтверждает накопление на электроде адсорбированного водорода.

Анализ потенциостатических стационарных поляризационных кривых $i - E$ (рис. 6), а также микроструктурные исследования (рис. 7) подтверждают, что в начальный момент осаждается преимущественно никель, слой которого со временем обогащается более электроотрицательным компонентом - железом. Образование сплава железо-никель-хром первоначально идет через образование твердого раствора Cr в сплаве Fe - Ni. Измерение краевого угла смачивания θ , микротвердости, предела прочности, пористости, определение области пассивного состояния (табл. 2) подтвердили, что в области $80...120 \text{ mA/cm}^2$ свойства сплава железо-никель-хром и его структура более чувствительны к изменению концентрации Cr(III) в растворе, чем к величине плотности тока.

3.3. Влияние сопутствующего процесса выделения водорода на кинетику сплавообразования и свойства сплавов Fe-Ni-Cr

Сопутствующее выделение водорода является на формирующейся

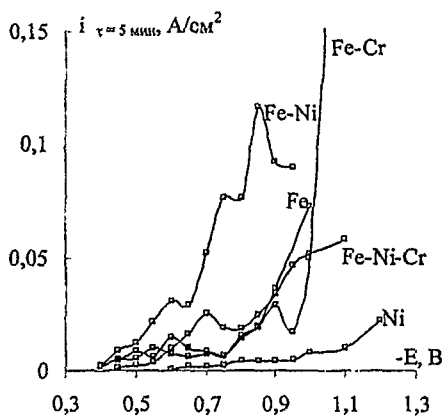


Рис. 6. Стационарные поляризационные кривые электроосаждения никеля, железа и сплавов Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Ni-Cr при содержании в растворе, моль/л: Fe-0,2, Ni-0,27, Cr-0,5

поверхности одним из определяющих факторов, влияющих на структуру и свойства электролитических осадков. Согласно данным гальваностатических исследований и ВИМС, как в HCl, так и в рабочих растворах электролитов наблюдаются колебания потенциала электрода и

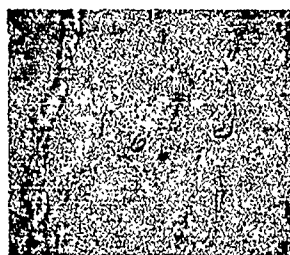
Таблица 2

Влияние времени электролиза на свойства сплава Fe-Ni-Cr, осажденного из раствора состава, г/л: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 40$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 70$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - X$, ($X=150, 200$), $\text{NH}_4\text{Cl} - 100$, $\text{HCl} - 2$ при $i_k = 10 \text{ A/дм}^2$, $t = 50^\circ\text{C}$

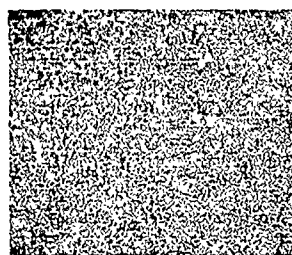
Время электролиза, мин	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 150 \text{ г/л}$			$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 200 \text{ г/л}$			Адгезия
	θ , град	Пористость, шт/см ²	Ширина пассивной области, В	θ , град	Пористость, шт/см ²	Ширина пассивной области, В	
5	70	15	0,93	54	16	0,97	Не отслаивается
15	76	12	0,89	30	14	0,90	
30	65	12	1,01	48	14	0,90	
45	74	11	1,00	45	13	0,95	
60	-	-	-	67	25	0,78	



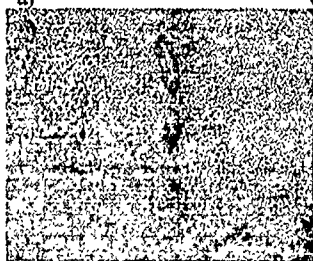
а)



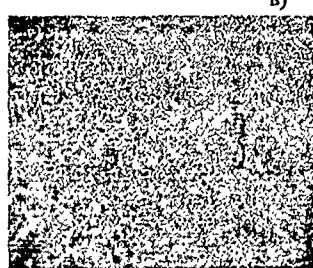
б)



в)



г)

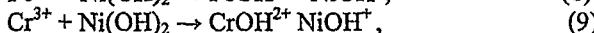
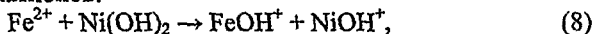


д)

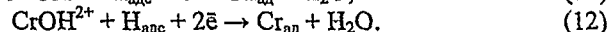
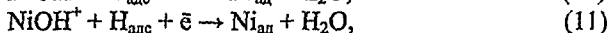
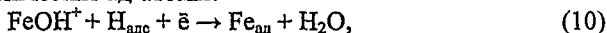
Рис. 7. Микрорельеф исходной поверхности стали 45 (а), после предварительной подготовки (б); поверхности сплавов Fe-Ni-Cr, осажденных из рабочего раствора, содержащего Cr(III) - 150 г/л, $t = 50^\circ\text{C}$, $i_k = 5 \text{ A/дм}^2$, $\tau = 60$ мин. (в), 10 A/дм^2 , $\tau = 45$ мин. (г); осажденных из электролита при содержании Cr(III) - 200 г/л в течение 45 мин, $t = 50^\circ\text{C}$, $i_k = 10 \text{ A/дм}^2$ (д). Увеличение $\times 500$

pH_2 во времени. Количество водорода в осадке, как и обнаруженных на поверхности различных форм гидроксосоединений (OH^- , OH_2^- , $FeOH^+$, $CrOH^{2+}$, $NiOH^{2+}$ и др.), также являются колебательной функцией времени наводороживания. Амплитуда колебаний практически не зависит от содержания солей в растворе, но увеличивается с ростом i_k . Увеличение pH_2 от 9 до 13 свидетельствует об увеличении скорости выделения водорода. Параллельно растет поляризационная емкость от 54 при 6 мА/см² до 88 мФ/см² при 140 мА/см². Нарастивание слоя покрытия сопровождается его разрыхлением за счет выделения водорода. Идет укрупнение блоков кристаллов, четко проявляется их огранка, образуется сотовая структура.

При электроосаждении сплава железо-никель-хром на величину pH_2 приэлектродного слоя оказывают влияние как плотность тока, так и время электролиза. Накапливающиеся у поверхности гидроксильные ионы вступают во взаимодействие с катионами раствора, образуя гидроксиды металлов, которые при достижении pH гидратообразования будут осаждаться на электроде и затруднять процесс разряда катионов металла. В приэлектродном слое при электроосаждении сплава железо-никель-хром в исследуемых условиях достигается pH гидратообразования только по катионам никеля. Образующиеся зародыши гидроксида никеля становятся центрами разряда ионов Fe^{2+} и Cr^{3+} через промежуточные стадии образования гидроксокатионов:



которые взаимодействуют с адсорбированными атомами водорода и превращаются в металлические ад-атомы:



Последняя реакция сильно затруднена вследствие большой склонности ионов Cr^{3+} и его гидроксопроизводных к реакциям комплексообразования в растворе. Видимо, этот фактор является определяющим для процесса электровосстановления $Cr(III)$ – содержание хрома в составе сплава очень мало как на границе осадка сплава с раствором, так и на внутренней его границе с металлом электрода.

Таблица 3

Химический состав сплава Fe-Ni-Cr, осажденного из электролита состава, г/л: $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ –150, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ –70, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ –40, NH_4Cl –100, HCl –2 при 100 мА/см², $t = 50^\circ C$

Элементы	Fe	Ni	Cr
Содержание, %	88,0	10,7	1,0

Характер зависимости θ для исследованных поверхностей от величины E_k (рис. 8) и концентрации $C_{Cr(III)}$ также указывает на низкое содержание хрома в сплаве и, как следствие, на незначительное влияние его на текстуру поверхности. Кривые $\theta - C_{NiSO_4}$ фиксируют минимальное значение

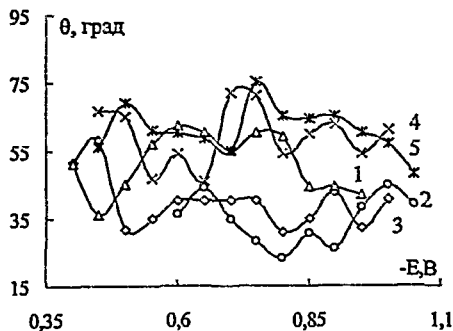


Рис. 8. Зависимость θ -E для 1 - Fe, 2 - Ni, 3 - Fe-Ni, 4 - Fe-Cr, 5 - Fe-Ni-Cr

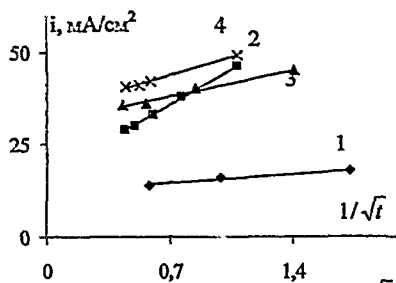


Рис. 9. Зависимость i - $1/\sqrt{t}$ для сплавов Fe-Ni-Cr, осажденных при $-E_{\text{к}}, \text{В}$: 1-0,85, 2-0,90, 3-0,95, 4-1,0

при содержании Ni^{2+} в растворе, отвечающем концентрации $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 70 г/л. Это может служить обоснованием правильности ранее сделанного выбора концентрации соли $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (70 г/л) в составе электролита для осаждения сплава железо-никель-хром. Наиболее низкие значения θ наблюдаются при потенциалах, отрицательнее -0,8 В. Это может свидетельствовать об образовании более мелкозернистого осадка сплава Fe-Ni-Cr вследствие накопления на поверхности $\text{H}_{\text{адс}}$ и замедления процесса роста зародышей из ад-атомов сплава. Сплавы Fe-Cr, Fe-Ni-Cr, отличающиеся большей величиной θ , образуются через формирование трехмерных зародышей. Сплав Fe-Ni обладает меньшими величинами θ , по сравнению со сплавами Fe-Cr и Fe-Ni-Cr. При этом формирование осадка сплава протекает по двухмерному механизму.

3.4. Взаимосвязь между сольватационными процессами в растворе и кинетикой образования и роста зародышей сплава

Использование смешанных растворов электролитов при электролитическом соосаждении металлических фаз различной природы позволяет получить определенную информацию о влиянии сольватационных процессов в растворе на процесс зародышеобразования в твердой фазе. Как следует из рис. 6 и 7, в области потенциалов отрицательнее -0,8 В на электроде преобладает процесс выделения водорода. Анализ $i - t$ кривых в координатах $i - 1/\sqrt{t}$ (рис. 9) показал, что скорость адсорбции водорода сильно зависит от состава раствора и очень чувствительна к появлению в растворе добавки NH_4Cl . В результате происходит сильное подщелачивание раствора у поверхности. Гидратация ионов OH^- приводит к разрушению структуры воды. Локальное разрушение структуры растворителя под воздействием ионов конкурирует с эффектом упрочнения сольватного комплекса.

Сопоставление полученных в работе данных по кинетике сплавообразования и по свойствам сплава Fe-Ni-Cr и их зависимости от сопутствующего процесса выделения водорода с квазитермодинамическими (ΔG^* , ΔH^* , ΔS^*) и кинетическими ($E_{\text{н}}$, E_{∞}) характеристиками вязкого

течения (рис. 10, 11) и электропроводности использованных растворов электролитов позволяет говорить об их взаимном влиянии через сольватационные процессы на границе раздела фаз.

Известно, что хлоридные комплексы катионов 3d – металлов, например, $NiCl^+$, ... $NiCl_4^{2-}$, относятся к внешнесферным комплексам. Вероятность образования их возрастает с температурой. При этом полная энергия взаимодействия, включающая энергии взаимодействия катион – лиганд, лиганд – лиганд, а также энергию взаимодействия электростатического поля (n – 1) лигандов с диполем, индуцированным на оставшемся лиганде, и энергию ван-дер-ваальсовского отталкивания, в случае $Me^{2+} - Cl^-$ намного

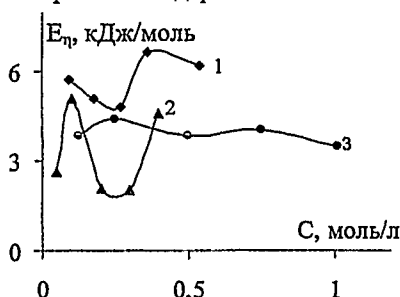


Рис. 10. Зависимость E_η от концентрации бинарных растворов 1 – $Ni(SO_4)$, 2 – $Cr_2(SO_4)_3$, 3 – $FeCl_2$ в смеси с NH_4Cl

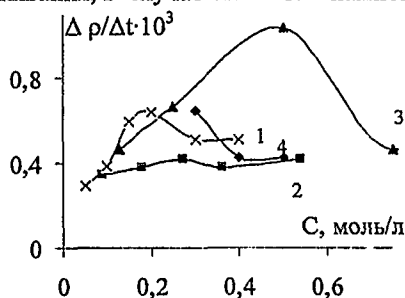


Рис. 11. Зависимость $\Delta\rho/\Delta t$ от концентрации бинарных растворов 1– $Ni(SO_4)$, 2– $Cr_2(SO_4)_3$, 3– $FeCl_2$ в смеси с NH_4Cl , 4–рабочего раствора электролита

больше, чем для $Me^{2+} - H_2O$ (для комплексов $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 1525 кДж/моль, для $NiCl_4^{2-}$ 2512 кДж/моль). Таким образом, переход $Me(H_2O)_6^{2+} \rightarrow NiCl_4^{2-}$ энергетически выгоден. Возрастание энтропии системы позволяет говорить о том, что реакция должна протекать самопроизвольно, однако, это не наблюдается. В силу высокого сродства к электронам, к катионам 3d-металлов от лигандов по σ – связи происходит перенос электронной плотности и повышение доли положительного заряда на атомах водорода воды, что стимулирует образование дополнительных водородных связей. Кроме того, возможна передача электронов с π - орбиталей лиганда на вакантные $3d_\pi$ – орбитали металла, так называемый «обратный донорный эффект», в результате уменьшается электронная плотность на Me^{n+} . Дополнительный вклад вносит в поляризацию связей $O-H$ π – взаимодействие и, таким образом, усиливает способность координированной воды к образованию H – связей. В отличие от воды, аммиак образует только σ – связи.

В ряду исследованных катионов 3d-металлов Ni^{2+} обладает максимальным π – взаимодействием, как и переносом заряда на σ – связи.

С переходом к более сложным молекулам пространственные затруднения в реакции увеличиваются, стерические факторы уменьшаются – происходит

уменьшение энтропии активированного комплекса $\Delta S^* < 0$, то есть переход его в более упорядоченное состояние с менее вероятной структурой. При понижении стабильности переходного состояния величины ΔH^* и ΔS^* возрастают. Возможно одновременное изменение и ΔH^* и ΔS^* в связи с появлением дополнительной поляризации в переходном состоянии. При этом в полярных растворителях величина ΔS^* отрицательна, так как в переходном состоянии увеличивается сольватация, что вызывает упорядочение расположения молекул растворителя, находящихся непосредственно около поляризованной частицы. Упорядочение расположения передается и в следующие слои молекул растворителя. В результате ΔS^* снижается. В этих случаях действует правило «компенсации»: при повышении ΔH^* , что ведет к уменьшению скорости процесса (k_v), ΔS^* становится менее отрицательным или принимает положительное значение, что приводит к увеличению k_v . Таким образом, эффект компенсации состоит во взаимной компенсации ΔH^* и ΔS^* , приводящей к уменьшению ΔG и росту k_v . Величины ΔH^* и ΔS^* связаны друг с другом линейной зависимостью: если ΔH^* уменьшается, реакция облегчается, k_v растет, но ΔS^* также уменьшается и реакция затрудняется.

При прохождении ионов через двойной электрический слой, вследствие частичной пересольватации, ток обмена снижается с ростом различия в составе двойного электрического слоя и сольватной оболочки ионов, причем скорость определяется пересольватацией сольватированных ионов в двойном электрическом слое.

Выводы

1. Определены квазитермодинамические характеристики вязкого течения растворов в исследуемом интервале температур, концентраций и составов растворов.
2. Определена энергия активации вязкого течения и электропроводности растворов солей и зависимость ее от концентрации потенциалопределяющих ионов в присутствии комплексообразующих и буферирующих добавок.
3. Экспериментально доказано, что электроосаждение никеля в начальный момент кристаллизации протекает без диффузионных ограничений; электровыделение железа и сплавов железо-никель, железо-хром, железо-никель-хром определяется диффузионными ограничениями в твердой фазе ($n \cdot c_0 \cdot \sqrt{D}$ составляет $0,64...2,70 \cdot 10^{-4}$).
4. Показано, что электровыделение железа и сплава железо-никель подчиняется закономерностям двумерного зародышеобразования; для сплавов железо-хром, железо-никель-хром выполняются как двухмерный, так и трехмерный механизм образования зародышей.
5. Установлено, что кинетика электровыделения никеля определяет скорость формирования осадков сплава Fe-Ni-Cr и его свойства.

6. Установлена взаимосвязь между энергетическими характеристиками растворов и кинетическими закономерностями процесса сплавообразования.
7. Установлена природа влияния состава раствора на свойства формируемых в разных условиях электролиза осадков сплавов, микрорельеф и смачиваемость их поверхности.
8. Разработаны составы электролитов, обеспечивающие формирование равномерных мелкозернистых осадков сплавов железо-никель-хром, обладающих высокой коррозионной и износостойкостью и хорошей адгезией к основе.

**Основные положения и результаты диссертационной работы
изложены в следующих публикациях:**

1. Железнова Л.В. Взаимосвязь между концентрацией компонентов, вязким течением и температурой растворов смеси солей Fe(II), Cr(III) и NH_4Cl , используемых при электроосаждении сплавов Fe-Cr / Л.В. Железнова, Г.В. Целуйкина, П.Г. Филатов // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей. - Саратов: СГТУ, 2005.- С. 72-76.
2. Железнова Л.В. Анодное растворение сплавов Fe-Cr и Fe-Ni в потенциодинамическом режиме / В.Н. Целуйкин, Л.В. Железнова, Г.В. Целуйкина, Н.Д. Соловьева // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. статей. - Саратов: СГТУ, 2000.- С.130-133.
3. Железнова Л.В. Кинетические закономерности соосаждения железа с никелем и хромом / Л.В. Железнова, Г.В. Целуйкина, С.С. Попова и др. // Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении: сб. материалов Всерос. науч. - практ. конф. Пенза, 21-22 мая 2002.- Пенза: ПГУ, 2002.- С. 98-100.
4. Железнова Л.В. Кинетические закономерности анодного растворения электролитического осадка сплава Fe-Cr на стали / Л.В. Железнова, Г.В. Целуйкина, С.С. Попова и др. // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: сб. докладов. Саратов, 3-5 июля 2001. - Саратов: СГТУ, 2001.- С. 235-237.
5. Железнова Л.В. Влияние сопутствующего выделения водорода на свойства сплавов Fe-Ni и Fe-Cr / В.Н. Целуйкин, Л.В. Железнова, С.С. Попова и др. // Современные электрохимические технологии: сб. статей по материалам Всерос. конф.- Саратов: СГТУ, 2002.- С.44-47.
6. Железнова Л.В. Изменение свойств поверхности стали (Сталь 45) электрохимическим способом / Л.В. Железнова, Г.Г. Митрошкина, Г.В. Целуйкина, С.С. Попова // Современные решения экологических проблем гальванического производства: материалы Всерос. науч. - практ. семинара. - М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002.- С.30.

7. Железнова Л.В. Влияние состава электролита на свойства сплава железо-хром / Л.В. Железнова, Г.В. Целуйкина, С.С. Попова // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2002.- Т.45. Вып. 4.- С.127-131.

8. Железнова Л.В. Электроосаждение сплава Fe-Ni-Cr из электролитов на основе Cr(III) / Р.В. Шушков, Г.В. Целуйкина, Л.В. Железнова, Н.Д. Соловьева; Энгельс. технол. ин-т Сарат. гос. техн. ун-та. – Энгельс, 2004. – 9 с. – Деп. в ВИНТИ 13.05.2004, №798 – В 2004.

9. Железнова Л.В. Выявление взаимосвязи между качеством электроосажденных сплавов Fe-Ni-Cr и физико-химическими свойствами растворов / Г.В. Целуйкина, Л.В. Железнова, С.С. Попова // Современные электрохимические технологии в машиностроении: материалы V Междунар. науч.- практ. семинара. Иваново, 28-29 ноября 2005. - Иваново: ИГХТУ (ГОУВПО «ИГХТУ»), 2005. - С. 255-261.

10. Zeleznova L.V. Phenomenon of surface hydrophilization under cathodic polarization of Fe-Cr alloy / S.S. Popova, G.V. Zeluykina, L.V. Zheleznova // Kinetics of electrode processes: Abstracts VIII International Frumkin Symposium, Moscow. 18 – 22 Oktober 2005. - М., 2005. – Р. 305.

11. Железнова Л.В. Электроосаждение сплава железо-никель-хром из малотоксичных электролитов / Л.В. Железнова, С.С. Попова, Г.В. Целуйкина // Покрытия и обработка поверхности: материалы 3-й Междунар. конф. Москва, 12-14 апреля 2006.-М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006.- С. 72-75.

12. Железнова Л.В. Физико-химические и коррозионные свойства многокомпонентного сплава Fe-Ni-Cr, осаждаемого из малотоксичного электролита на основе Cr(III) / С.С.Попова, Г.В. Целуйкина, Л.В. Железнова и др. // Покрытия и обработка поверхности: материалы 3-й Междунар. конф. Москва, 12-14 апреля 2006. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. - С. 184-185.

Корректор О.А. Панина

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 26.10.06

Формат 60×84 1/16

Бум. тип.

Усл. печ. л. 1,0

Уч. изд. л. 1,0

Тираж 100 экз.

Заказ 431

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет
410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Отпечатано в РИЦ СГТУ, 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77