

В.О. САВЧЕНКО, аспирант, НТУ “ХПИ”, г. Харьков, Украина

М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ “ХПИ”, г. Харьков, Украина

С.И. ЗЮБАНОВА, вед. инж., НТУ “ХПИ”, г. Харьков, Украина

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И СПЛАВА Fe – Co В ЦИТРАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Показані результати досліджень щодо анодної поведінки Феруму, кобальту та сплаву Ферум-кобальт у цитратному розчині. Обґрунтовано використання розчинних анодів зі сплаву та складених анодів з компонентів осаду. Наведено робочій діапазон анодних потенціалів та густин струму. Доведено відсутність окиснення цитрат-аніонів при кімнатній та підвищеній температурі.

Показаны результаты исследования анодного поведения железа, кобальта и сплава железо-кобальт в цитратном электролите. Обосновано использование растворимых анодов из сплава и составных анодов из компонентов осадка. Приведен рабочий диапазон анодных потенциалов и плотностей тока. Доказано отсутствие окисления цитрат-анионов при комнатной и повышенной температуре.

The results of research of anodic conduct of iron, cobalt and alloy iron-cobalt in a citrate electrolyte are rotined. The use of soluble anodes from the alloy and component anodes from the components of sediment is grounded. The working range of anodic potentials and current density is resulted. Absence of oxidation of citrate-anions at a room and high temperature is proven.

Одним из важнейших технологических параметров электроосаждения сплавов, особенно семейства железа, является выбор анодных материалов. Учитывая различное анодное поведение и склонность к пассивации кобальта и железа, важно обосновать соотношение площадей и рабочую анодную плотность тока, позволяющую регулировать природу анодного процесса и поддерживать постоянный состав электролита.

Анодное растворение является сложным электрохимическим процессом, кинетика и механизм которого зависят от структуры металла, наличия легирующих добавок, обуславливающих особенности его поведения на границе металл – электролит.

В процессе электрохимического осаждения сплава Fe – Co для восполнения катионов Fe^{2+} и Co^{2+} можно использовать растворимые аноды из сплава, не отличающегося по составу от осаждаемого покрытия, или составной анод, включающий железо и кобальт.

В зависимости от природы электрохимической реакции ионизации ме-

талла существующие механизмы анодного растворения железа и кобальта можно разделить на две группы. К первой группе относят механизмы, согласно которым ионизация железа и кобальта протекает в одну стадию с отщеплением двух электронов, ко второй – механизмы со стадийным процессом последовательного отщепления электронов и образованием на первой стадии промежуточного комплекса типа $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}$ [1, 2].

Для определения возможности проведения электролиза с растворимыми анодами из железа, кобальта и сплава Fe – Co в цитратном электролите изучено электрохимическое поведение данных материалов при анодной поляризации.

В таблице приведены значения анодных потенциалов сплава Fe – Co в цитратном электролите в диапазоне рабочих плотностей тока при температуре 25 °С.

Таблица

Анодные потенциалы сплава Fe – Co в цитратном электролите pH = 5

Состав электролита, моль/дм ³	Плотность тока j_a , А/дм ²	Потенциал E_a , В
FeSO ₄ – 0,2	3	0,12
CoSO ₄ – 0,2	5	0,15
Na ₃ Cit – 0,4	7	0,19
H ₃ BO ₃ – 0,2	10	0,2

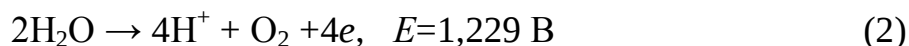
В зависимости от приложенного анодного потенциала на электродах протекают различные реакции. Анодные поляризационные зависимости железа, кобальта и сплава Fe – Co (рисунок, а) при температуре 25 °С в цитратном электролите имеют классический характер. Значение предельной плотности тока для железа составляет 4,5 А/дм², а для сплава Fe – Co – 6,5 А/дм², кобальт в данных условиях растворяется без затруднений.

В диапазоне рабочих плотностей тока (таблица) значениям анодного потенциала 0,12 – 0,2 В соответствует область активного растворения всех исследуемых материалов по реакции, которую в общем виде можно представить уравнением:



Очевидно, что в области активного растворения катионы металлов образуют комплексы с цитратами, что препятствует как окислению Fe (II) до Fe(III), так и окислению цитратов.

При повышении плотности тока достигается потенциал выделения кислорода:



Характер полученных поляризационных зависимостей железа, кобальта и сплава Fe – Co в цитратном электролите при температуре 50 °С отлична от вольтамперограмм зафиксированных при 25 °С и свидетельствует об активном растворении металлов (рисунок, б) соответственно электролиз возможно проводить при более высоких плотностях тока без достижения предельной плотности тока для железа и сплава Fe – Co.

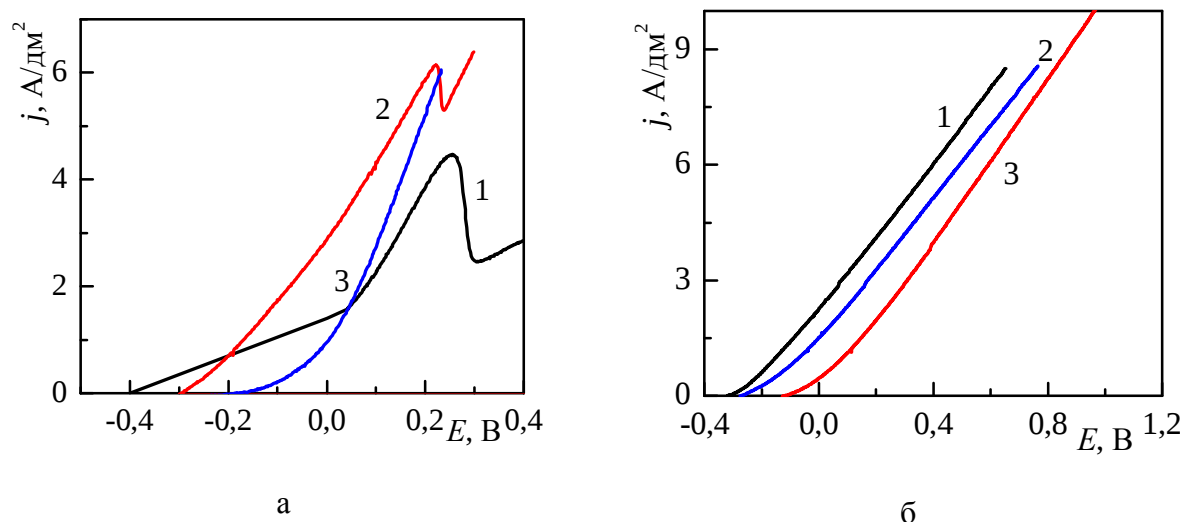


Рисунок – Анодные поляризационные зависимости растворения железа (1), сплава Fe – Co (2), кобальта (3) в растворе, моль/дм³:
 $\text{FeSO}_4 - 0,2$; $\text{CoSO}_4 - 0,2$; $\text{Na}_3\text{Cit} - 0,4$; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 0,2$;
 $\text{pH} = 5,5$ при $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (б).

Проведенные исследования показали, что в диапазоне рабочих потенциалов 0,12 – 0,2 В анодный выход по току для железа, кобальта и сплава Fe – Co в цитратном электролите составляет практически 100 %.

С возрастанием анодного потенциала железо может переходить в раствор в виде ионов Fe^{3+} , накопление которых в электролите отрицательно сказывается на качестве покрытия. Поэтому при электроосаждении сплава из цитратного электролита с использованием составных анодов использовали армко-железо или малоуглеродистую сталь для снижения загрязнений ванны продуктами анодного растворения.

В электродном процессе могут участвовать все виды частиц, присутст-

вующих в растворе, то есть анодный процесс на железе, кобальте или сплаве Fe – Co может сопровождаться параллельным окислением компонентов электролита.

Например, возможно формирование малорастворимой пленки продуктов окисления цитрат-иона, которая препятствует растворению материала анода [3].

Для проверки данного предположения были зафиксированы анодные поляризационные зависимости на платиновом электроде в растворе на основе 1 М Na₂SO₄ с добавлением цитрата натрия.

Анализ полученных вольтамперограмм показал, что в рабочем диапазоне потенциалов 0,12 – 0,2 В цитрат-ион не окисляется и соответственно не препятствует процессу растворения металла.

Анализ полученных зависимостей является базой для определения диапазона оптимальных значений анодных потенциалов и плотностей тока при проведении процесса электролиза для получения сплава Fe – Co из цитратного электролита.

При температуре 25 °С значения рабочих плотностей тока для железа не превышает 5 А/дм², а для сплава – 6 А/дм², диапазон потенциалов составляет 0,12 – 0,2 В.

В данной области потенциалов отсутствует окисление цитрата.

Повышение температуры приводит к тому, что исследуемые материалы растворяются без пассивации при значениях рабочих плотностей тока.

Для поддержания постоянства состава, учитывая 100 % выход по току на аноде, необходимо соотношение площадей железа и кобальта в составном аноде регулировать в соответствии с содержанием металла в сплаве.

Список литературы: 1. Петров Ю.Н. Электролитическое осаждение железа / [Ю.Н. Петров, Г.В. Гурьянов, Ж.И. Бобанова и др.]; под ред. Г. Н. Зайдмана. – Кишинев: Штиница, 1990. – 156 с. 2. Манилевич Ф.Д. Кинетика и механизм анодной ионизации никеля в высококонцентрированном хлоридном растворе / Ф.Д. Манилевич, Л.Ф. Козин // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 2. – С. 95 – 101. 3. Павлов М.Р. Электроосаждение сплава никель-молибден из аммиачно-цитратных электролитов, содержащих соединения молибдена промежуточной валентности / М.Р. Павлов, Н.В. Морозова, В.Н. Кудрявцев // Защита металлов. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 503 – 509.

Поступила в редколлегию 15.06.10