

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»**

**На правах рукопису
УДК 621.357.7**

нд
ДОНЧЕНКО Маргарита Іванівна

**ПРОБЛЕМА КОНТАКТНОГО ОБМІНУ МЕТАЛІВ
В ГАЛЬВАНОТЕХНІЦІ**

05.17.03 — технічна електрохімія

**А в т о р е ф е р а т
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук**



00753549 (X)

є рукописом

Робота виконана в Національному технічному університеті
України "Київський політехнічний інститут"

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, проф.
Кублановський В.С.
доктор технічних наук, проф.
Байрачний Б.І.
доктор технічних наук, проф.
Пономарьов М.І.

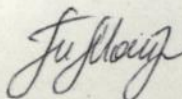
Провідна організація: Інститут проблем матеріалознавства
НАН України

Захист відбудеться "21" травня 1997 р. о 15⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої ради Д.01.02.02 по захисту дисертацій на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук при Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут" за адресою: 252056, Київ, Проспект Перемоги, 37, корпус N4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці університету.

Автореферат розіслано "18" квітня 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої
ради, кандидат технічних наук

 Т.І.Мотронюк

ДБ 37,670

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми

Велика потреба України в металевих виробах та конструкціях, в захисних металевих покриттях за умови обмеженої сировинної бази обумовлює необхідність економії металів, вторинної їх переробки. З цього погляду актуальним слід вважати удосконалення технологічних процесів виробництва та хімічної обробки металів, здобування їх з промислових відходів, захисту металів від корозії та інших процесів, пов'язаних із розчиненням та осадженням металів. Значне місце серед подібних процесів посідає контактний обмін (цементация) металів. Він широко застосовується в гідрометалургії, гальванотехніці, аналітичній хімії, в процесах очищення стічних вод. В деяких випадках контактний обмін (КО) являє собою небажане явище: він, наприклад, може прискорювати корозію металів, погіршувати зчеплення гальванічних покриттів з основою. В залежності від мети технологічного процесу - здобування металів із розчинів, нанесення металічних покриттів чи розділювальних шарів, одержання металічних порошків, тощо - виникає необхідність прискорення чи сповільнення КО, одержання осадів із завданою морфологією та властивостями. В гальванотехніці при нанесенні катодних покриттів існує проблема повного запобігання процесу КО. Відомі способи вирішення цієї проблеми неефективні при великій різниці рівноважних потенціалів металів основи і покриття. В той же час в деяких системах термодинамічно можливі процеси КО не реалізуються через пасивацію металів. Механізм цього явища практично не вивчений, що перешкоджає цілеспрямованому використанню пасивації для стримання КО. В зв'язку з викладеним тема дисертації, направленої на вивчення КО і пасивації металів, розробку принципів управління цими процесами і створення на їх основі нових технологічних процесів, є актуальною для гальванотехніки та інших галузей промисловості, а також для захисту металів від корозії. В дисертаційній роботі розвивається новий науковий напрямок: управління процесами контактного обміну металів електрохімічними методами в умовах корозії, електроосадження та розчинення металів, запобігання КО шляхом анодної пасивації металу-основи в процесах нанесення катодних покриттів. Розроблювані способи подавлення КО дозволяють в деяких випадках замінити ціаністи та інші комплексні електроліти на некомплексні і сприятимуть вирішенню основних проблем гальванотехніки, таких як інтенсифікація процесів, зниження екологічної небезпеки гальванічних виробництв, економія електроенергії та кольорових металів,

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

зменшення вартості покриттів, спрощення допоміжних процесів, зокрема вилучення металів із стічних вод.

Мета дисертаційної роботи - розвиток електрохімічної теорії контактного обміну металів, установлення закономірностей пасиваційних явищ в процесах КО і розробка способів подавлення КО в процесах електроосадження і розчинення металів.

Основні завдання роботи

1. Розробити математичну модель процесу контактного обміну як окремого випадку корозії металів, провести теоретичний аналіз впливу зовнішнього струму та добавок ПАР на кінетику та механізм КО.

2. Дослідити процеси КО пар металів з великою різницею рівноважних потенціалів: Cu-Ag, Fe-Cu, Fe-Ag, визначити шляхи управління цими процесами.

3. Розвинути метод ізопверхневої концентраційної вольтамперометрії (ІКВ) для дослідження процесу відновлення іонів металу чи водню в умовах значного відхилення від рівноважного стану з метою розмежування електрохімічної, дифузійної, омичної поляризації та розрахунку кінетичних параметрів процесу.

4. Розробити швидкісні нітратні електроліти для осадження пластичних мідних та срібних покриттів з великим виходом металу за струмом; з'ясувати причини аномально високих граничних густин струму осадження міді в нітратних розчинах з урахуванням перебігу побічних реакцій відновлення іонів NO_3^- та участі компонентів електроліту у міграційному масопереносі.

5. Виявити механізм корозії міді та сталі у нітратних розчинах і установити роль реакції металічної деполаризації, знайти інгібітори корозії; визначити вплив корозії на зчеплення та вихід металу за струмом у процесі електроосадження покриттів.

6. Розробити нові способи стримання КО металів в гальванотехніці, що використовують принципи катодного чи анодного захисту металів від розчинення; дослідити пасиваційні язища в процесах КО і механізм пасивуючої дії катіонів металів та їх сумішей з ПАР або з оксоаніонами.

7. Розробити технологічні процеси електроосадження срібла і міді на більш електронегативні метали - сталь, алюміній, які забезпечили б міцне зчеплення покриттів з основою в швидкісних кислих електролітах; визначити властивості одержаних покриттів і довести можливість регу-

лювання зчеплення, морфології та властивостей цих покриттів за допомогою нестационарного електролізу.

Наукова новизна роботи

Із урахуванням електрохімічної природи КО виведені і підтверджені експериментом рівняння, які відображають функціональний зв'язок між параметрами КО, дозволяють розрахувати максимально можливу швидкість процесу та інші параметри в точці максимуму. Розроблений метод ІКВ для визначення кінетичних характеристик реакції електровідновлення іонів металу за наявності електрохімічної, концентраційної та омичної поляризації. За допомогою електрохімічних методів виявлені кінетичні закономірності КО пар Fe-Cu, Cu-Ag, Fe-Ag; показана і теоретично обґрунтована можливість зміни природи сповільненої стадії у ході КО через зміщення компромісного потенціалу чи зміну концентрації катіонів, що відновлюються. Виявлений, проаналізований і математично описаний із урахуванням міграційного масопереносу ефект екзальтації граничного струму електроосадження міді в нітратних розчинах, який є причиною аномально високої швидкості осаження міді в порівнянні з іншими електролітами. Знайдені ПАР, введення яких в розбавлений нітратний електроліт сріблення сприяє формуванню блискучих гладких срібних покриттів в умовах граничного струму, що дозволило здійснити катодний захист міді від КО в процесі сріблення. Розроблені нові способи подавлення КО металів, побудовані на цілеспрямованому створенні пасивного стану металу-основи під впливом катіонів металу-покриття і оксоаніонів. Розвинуті теоретичні уявлення про механізм пасивуючої дії катіонів електропозитивних металів, характерною особливістю якого є досягнення критичного струму пасивації металу, що розчиняється, за рахунок високої швидкості суміщеної реакції відновлення катіонів в нестационарному дифузійному режимі.

Виявлений та інтерпретований ефект синергізму пасивуючої дії катіонів металу, що контактно осаджується, в суміші з органічними інгібіторами чи з оксоаніонами. Запропонований і експериментально перевірений новий метод подавлення КО при електроосаженні катодних покриттів, який полягає в чергуванні катодного і анодного захисту металу-основи за допомогою уні- чи біполярного імпульсного струму.

Практична цінність роботи

Із використанням нових способів подавлення КО й виявлених особливостей нітратних електролітів розроблені такі технологічні процеси: контактне і електрохімічне нанесення блискучих тонких срібних покриттів на мідь та її сплави; сріблення сталі потенціостатичним, гальвано-

статичним і контактнo-хімічним методами; швидкісне нарощування товстих шарів срібла на жароміцний сплав в режимі імпульсного струму; швидкісне сріблення алюмінію; безпосереднє міднення сталі в нітратних розчинах, що містять оксоаніони; швидкісне електроформування мідних деталей в кислих електролітах, що містять ПАР; хімічне та електрохімічне розчинення мідних покриттів із поверхні сталі без її розтравлювання.

Розроблені нітратні електроліти можуть замінити в деяких випадках більш дорогі токсичні малопродуктивні ціаністи та інші комплексні електроліти. Запропоновані технологічні процеси дозволять скоротити число підготовчих операцій, і, отже, кількість стічних вод, прискорити процеси електроосадження, підвищити пластичність покриттів, усунути пасивацію анодів.

Розвинуті принципи використання поляризаційних вимірювань для визначення пористості металічних покриттів і розроблені електрохімічні методи кількісного визначення пористості срібних та мідних покриттів.

Реалізація результатів роботи

Дослідно-промислово перевірку пройшли нові технологічні процеси нанесення пластичних мідних покриттів на титан, нарощування товстих антифрикційних срібних покриттів на жароміцний сплав, швидкісного міднення сталюого дроту, цементації міді залізом для очищення стічних вод.

З метою заміни ціаністих або пірофосфатних електролітів та прискорення процесів електроосадження впроваджені у виробництво сульфатні електроліти з добавками ПАР для нанесення мідних покриттів (ВО "Київпромарматура"), нарощування товстих шарів міді (Київський завод автоматики ім. Г.І.Петровського), нітратні електроліти для електроформування мідних (ЦНДІВА, м.Саратов) та срібних (п/я А-7786, м.Київ) деталей, сріблення мідних сплавів (п/я 5647, м.Москва), міднення сталі (п/я А-3386, м.Київ). З метою інтенсифікації теплообмінних процесів впроваджена принципово нова технологія виготовлення капілярно-пористих структур методом електроосадження міді в режимі нестационарного електролізу (МП "МІКО", м.Київ).

Розробки в галузі теорії КО і методів його подавлення використовуються в учбових курсах електрохімічних спеціальностей вузів.

Автор виносить на захист:

1. Електрохімічну теорію контактного обміну як окремого випадку корозії металів; одержані на основі цієї теорії кінетичні рівняння, що дозволяють прогнозувати хід КО та розраховувати його параметри за допомогою електрохімічних характеристик металів - учасників реакції.

2. Механізм та кінетичні закономірності КО пар Fe-Cu, Cu-Ag, Fe-Ag в кислих електролітах без і в присутності ПАР. Принципи управління процесами КО, які ураховують можливість електрохімічного захисту металів від розчинення, пасиваційні явища, дифузійний контроль адсорбції ПАР в умовах осадження металів.

3. Метод ізоповірхневої концентраційної вольтамперометрії для визначення кінетичних параметрів електроосадження металів, який базується на ідеї створення постійної приелектродної концентрації іонів, що розряджаються, за допомогою регулювання швидкості обертання дискового електрода під час поляризаційних вимірів.

4. Нові методи подавлення КО металів в гальванотехніці: 1-поєднання катодного захисту і введення в електроліти ПАР; 2 - анодний захист, тобто пасивація металу-основи в процесі електроосадження покриття; 3 - чергування катодного і анодного захисту за допомогою імпульсного електролізу. Розроблені на базі цих методів нові неціаністкі електроліти та способи осадження покриттів (срібла на мідь, сталь, жароміцний сплав, алюміній; міді - на сталь, алюміній), а також склад електроліту для швидкісного розчинення мідних покриттів без пошкодження поверхні сталльної основи.

5. Механізм пасивації металів, пов'язаний з деполяризуючою дією добавок катіонів металів, здатних до контактного осадження в умовах корозії. Ефект посилення пасивуючої дії катіонів у присутності органічних ПАР чи оксоаніонів, обумовлений їх інгібуючими та окислювальними властивостями.

6. Уявлення про екзальтацію граничного струму осадження міді, спричинену наявністю побічного процесу відновлення азотної кислоти та її похідних і комплексоутворенням міді з нітрат- та нітрит-іонами. Нові нітратні електроліти міднення, в яких використовується ефект екзальтації для досягнення високої швидкості нанесення покриттів.

Декларація особистого внеску

В дисертації узагальнені результати досліджень, які проводилися у відповідності з Програмами ДКНТ СРСР О.Ц.017, завдання 01.10 (1980...1985 рр.) і 0.73.01, завдання 04.02.06.Т (1986...1990 рр.), Програмою ДКНТ України, завдання 3/341 (1992...1993рр.), 3.3/403 (1994...1995рр.).

Внесок автора в роботи, виконані у співавторстві, полягає в формуванні напрямку досліджень, постановці задач, виборі шляхів їх вирішення, побудові математичних моделей, постановці і проведенні експериментів, аналізі та інтерпретації одержаних результатів.

Апробація роботи

Основні результати роботи доповідалися на міжнародних конференціях із захисту металів від корозії (Москва, 1971; Москва, 1995; Львів, 1996), з хімічного машинобудування (Прага, CHISA - 93, CHISA - 96), з електроосадження металів (Будапешт, 1977), з технічної електрохімії (Харків, 1995), на Нарадах Міжнародного електрохімічного товариства (Вільнюс, 1986, 37^а нарада; Будапешт, 1996, 47^а нарада.), на XV Менделєєвському з'їзді (Мінськ, 1993), на XVIII Нараді електрохімічного товариства (Сан-Франциско, 1994), а також на 13 Всесоюзних і 16 Республіканських конференціях та семінарах.

Публікації

По темі дисертації опубліковано 111 друкованих робіт, в тому числі один огляд, 42 статті, 8 авторських свідоцтв на винахід та один патент.

Структура і обсяг роботи

Робота складається із вступу, восьми розділів, висновків, переліку посилань і додатків, в які включені акти випробувань і впроваджень.

Робота викладена на 294 стор. машинописного тексту, включає 29 таблиць, 138 рисунків, 30 сторінок додатків. Обсяг бібліографії - 421 джерело.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Для вибору напрямку досліджень та постановки завдань проведений огляд науково-технічної літератури, в якому викладені теоретичні аспекти та шляхи вирішення прикладних задач контактного обміну металів в різних галузях промисловості, особливо в галузі гальванотехніки і корозії металів. Розглянуто сучасний стан робіт в галузі хімічної та анодної пасивації металів і роль цього явища в процесах КО. Основний вплив на світогляд автора в цих галузях науки справили роботи Л.І.Антропова, Я.М.Колотиркіна, Н.Д.Томашова, І.М.Річі, М.І.Алкацева, Л.І.Каданера, О.Л.Ротиняна, Ю.М.Лошкарева, В.М.Новаковського та ін.

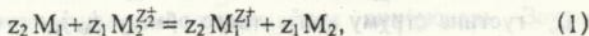
В методичній частині описані основні використані в роботі методи досліджень: вольтамперометрія, хронопотенціометрія, імпульсні методи на стаціонарному та дисковому обертовому електродах, температурно-кінетичний метод, спектрофотометрія, атомно-адсорбційний і радіометричний ¹⁾ методи аналізу розчинів, рентгенографія та електронна мікроскопія¹⁾ для вивчення стану поверхні електродів. Властивості електролітів і покриттів

¹⁾ Експеримент виконаний на обладнанні НДФХІ ім.Карпова (м.Москва) під керівництвом і за допомогою співробітників Г.Н.Маркосян, І.Я.Колотиркіна.

досліджували стандартними методами. В дисертації одержали розвиток методи ізоповірневої концентраційної вольтамперометрії, короткого замикання гальванопари, розрахунку параметрів КО за поляризаційними діаграмами і електрохімічні методи кількісного визначення пористості металічних покриттів.

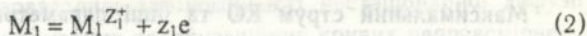
Розвиток електрохімічної теорії контактного обміну.

Об'єктами дослідження були процеси КО (чи цементації) металів, які являють собою окислювально-відновлювальну реакцію типу



де твердий метал M_1 , що розчиняється, витискує більш електропозитивний метал M_2 із водного розчину, який містить катіони $M_2^{Z_2^+}$.

Розвиваючи ідеї Л.І.Антропова, КО подавали як окремий випадок корозії металів, де реакція (1) є сумою двох сумішених реакцій: анодного розчинення M_1



і катодного осадження M_2 (реакція металічної деполізації)



Проведено порівняння особливостей КО та корозії металів і визначені умови, які дозволяють використовувати поляризаційні криві реакцій (2) і (3), подібно корозійним діаграмам, для установлення природи сповільненої стадії і розрахунку швидкості КО. З урахуванням закономірностей, що описують кінетику часткових електродних реакцій, і умови еквіпотенціальності реакційної поверхні, одержані рівняння, які характеризують зміну параметрів КО в ході заповнення поверхні M_1 осадком M_2 , а також дозволяють розраховувати максимальний струм контактного обміну та інші параметри в точці максимуму.

Характер взаємозв'язку між параметрами обумовлений природою сповільненої стадії КО та електрохімічними характеристиками металів M_1 і M_2 в даному середовищі. У випадку, коли анодне розчинення M_1 перебігає з електрохімічним, а катодне осадження M_2 - із змішаним електрохімічно-дифузійним контролем, справедливі рівняння:

$$j_{ko} = \left(\frac{S_k}{j_{ko}} - \frac{1}{j_{kd}} \right) \cdot e^{\frac{b'_k}{b'_a} \cdot \frac{a'_k - a'_a}{b'_a}} \cdot S_a \quad (4)$$

$$E_c = a'_k + b'_k \ln \left(\frac{S_k}{S_a} \cdot e^{\frac{a'_a - E_c}{b'_a}} - \frac{1}{j_{kd}} \right) \quad (5)$$

$$j_a = (1/j_k - 1/j_{kd})^{b'_k/b'_a} \cdot \exp[(a'_k - a'_a)/b'_a] \quad (6)$$

$$\frac{1}{j_{ko}} = e^{\frac{a'_a - E_c}{b'_a}} + e^{\frac{E_c - a'_k}{b'_k}} + \frac{1}{j_{kd}}, \quad (7)$$

де j_{ko} - густина струму контактної обміну; j_k, j_a - густини струмів сумішених катодної і анодної реакцій (2) і (3); S_k, S_a - частки площі електрода, зайнятої осадою і вільної від осаду; j_{kd} - густина граничного дифузійного струму осадження металу M_2 ; $a'_a = E_{ra} + a_a$; $a'_k = E_{rk} + a_k$; $b'_k = (1/2,303) \cdot b_k$; $b'_a = (1/2,303) \cdot b_a$; a_a, a_k, b_k, b_a - константи рівняння Тафеля; E_{ra}, E_{rk} - рівноважні потенціали металів M_1 та M_2 ; E_c - компромісний потенціал КО.

Максимальний струм КО та інші параметри в точці максимуму можна розрахувати за рівняннями:

$$j_{ko \max} = AB / (AB / j_{kd} + b'_k/b'_a + 1) \quad (8)$$

$$j_k = A / (b'_k/Bb'_a + A / j_{kd}) \quad (9)$$

$$j_a = AB \quad (10)$$

$$S_k = (AB / j_{kd} + b'_k/b'_a) / (AB / j_{kd} + b'_k/b'_a + 1) \quad (11)$$

$$1/S_a = AB / j_{kd} + b'_k/b'_a + 1, \quad (12)$$

де $A = \exp[(a'_k - a'_a)/(b'_k + b'_a)]$; $B = (b'_k/b'_a)^{b'_k/(b'_k + b'_a)}$.

Подібні рівняння виведені також для чисто електрохімічного контролю сумішених часткових реакцій, дифузійного контролю однієї чи обох часткових реакцій. Аналіз одержаних рівнянь показує, що в загальному випадку по мірі росту частки площі контактної осаду компромісний потенціал пари M_1/M_2 зміщується в позитивний бік, швидкість осадження M_2 знижується, розчинення M_1 збільшується, а струм контактної обміну проходить через максимум.

Одержані рівняння дозволяють прогнозувати перебіг КО для різних пар металів та вибрати раціональні шляхи його припинення. Так, в умовах великої поляризованості катодної реакції (3) придатним засобом може бути катодний захист, тобто електроосадження при потенціалах, електро-негативніших за рівноважний потенціал металу-основи. Цей засіб повинен бути тим більш ефективним, чим менша різниця рівноважних потенціалів металів основи та покриття (ΔE_r). Це справедливо для способу інгібію-

вання КО добавками ПАР. Навпаки, чим більше ΔE_r та співвідношення струмів обміну металів, тим перспективнішим уявляється новий спосіб, що розробляється в цьому дослідженні - анодний захист, тобто пасивація металу основи в процесі електроосадження на нього покриття. Цілеспрямоване регулювання поляризаційних характеристик суміщених реакцій сприяє реалізації того чи іншого методу подавлення КО.

З цього погляду розглянуті різні реальні процеси КО в гальванотехніці. Теоретично і експериментально обґрунтовано, що застосування електрохімічних методів вивчення КО вимагає відтворення умов перебігу процесу КО під час виконання поляризаційних вимірювань. Зокрема, швидкість та напрям розгортання потенціалу потенціодинамічних кривих часткових реакцій необхідно вибирати у відповідності з реальною зміною в часі компромісного потенціалу в процесі КО ($E_c - \tau$). Це виявляється особливо істотним при наявності дифузійного контролю, наприклад, по іонах M_2^{Z+} , що розряджаються, тому що в цьому випадку для реакції (2) в початковий період справедливі закономірності нестационарної дифузії та використання квазістационарних поляризаційних кривих неправомірне.

Для визначення кінетичних параметрів поляризаційних кривих часткових реакцій КО застосовували метод ізопверхневої концентраційної вольтамперометрії (ІКВ), який модифікували для реакції відновлення іонів металу чи водню. Ідея методу полягає в тому, щоб запобігти зміні концентрації реагенту в приелектродному шарі (C_s) в ході поляризаційної кривої (ПК). Виходячи із теорії дискового обертового електрода, це можливо реалізувати, підтримуючи постійним параметр $j/\omega^{1/2} = \text{const}$ (ω - кутова швидкість обертового електрода). Диференціювання рівняння, яке описує хід подібної ПК, приводить до залежності:

$$dE_{\text{exp}}/dj = -RT/\alpha nFj - S_r, \quad (13)$$

за допомогою якої графічно визначали коефіцієнт переносу α та некомпенсований омичний опір S_r . Використовуючи одержане значення α , будували ПК в координатах $[E_{\text{exp}} + (RT/\alpha F) \cdot \ln j] - j$:

$$E_{\text{exp}} + (RT/\alpha nF) \cdot \ln j = E_r + (RT/\alpha nF) \cdot \ln(j_0) - S_r j = E_s - S_r j, \quad (14)$$

де E_r - рівноважний потенціал, j_0 - стандартний струм обміну електродної реакції. Екстраполяція цих прямих на вісь Y дозволяє знайти величини E_s для кожного значення $j/\omega^{1/2}$. Теоретично показано, що величина E_s повинна бути лінійною функцією C_s у відповідності з рівнянням:

$$E_s = (RT/\alpha nF) \cdot \ln(nFk) + (RT/\alpha nF) \cdot \ln C_s, \quad (15)$$

де k - константа швидкості реакції.

Лінійність експериментально одержаної залежності $E_s = f(\ln C_s)$ підтвердила достовірність розробленого методу ІКВ, який дав можливість

визначити такі параметри реакції відновлення іонів міді: $\alpha=0,62 \pm 0,03$, $j_0=6,73 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$, константу швидкості сповільненої стадії $k=1,38 \cdot 10^{-4} \text{ см/с}$, величини C_s для кожного значення $j/\omega^{1/2}$, струми обміну сповільненої стадії і сумарного процесу, а також E_r для кожного значення C_s .

На основі знайдених параметрів електродних реакцій і теоретичних рівнянь установлені кінетичні закономірності КО пар Fe-Cu, Cu-Ag; результати розрахунків були підтверджені прямими методами вимірювання швидкості КО.

КО пари Fe-Cu вивчали на зразках із сталі 08кп (99,34 %Fe) в розчинах, які містять 5...200 г/дм³ CuSO₄·5H₂O. Показано, що в стандартних електролітах міднення ($C_{\text{Cu}}=45\text{...}50 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}=50\text{...}75 \text{ г/дм}^3$)

у мить контакту сталі з розчином виникають дифузійні обмеження по іонах Cu²⁺, потім відбувається швидке зміщення потенціалу до позитивних значень і сповільненою стадією стає відведення продуктів розчинення заліза крізь пори мідного осаду. Швидкість КО знижується в часі від 70 до 2 мА/см² у відповідності із скороченням площі пор та зростанням їх довжини. Відновлення іонів міді в сталому режимі відбувається із сповільненим розрядом. Побічні реакції не відчутні.

З розведенням електроліту катодний дифузійний контроль грає все більшу роль і при $C_{\text{Cu}} \leq 5 \text{ г/дм}^3$ підведення іонів міді стає лімітуючою стадією на протязі всього процесу КО. Частка побічних процесів - відновлення кисню, іонів водню, корозії сталі - зростає. Залежність швидкості КО від концентрації іонів міді проходить через максимум, обумовлений зміною природи сповільненої стадії (рис.1).

Для стримання КО з метою забезпечення міцного зчеплення мідних покриттів зі сталлю в сірчаноокислий електроліт вводили ПАР, які гальмували катодну і анодну часткові реакції (2) та (3). Найбільш ефективними виявилися добавки, які уповільнювали переважно катодну реакцію - відновлення іонів міді. До них належать, зокрема, диметилолтіосечовина та інші похідні тіосечовини (ПТС). Вплив добавок на швидкість КО посилюється з часом, що пов'язано з кінетичними особливостями адсорбції ПАР. В момент контакту електрода з розчином відбувається різке зменшення концентрації ПАР в приелектродному шарі ($C_{\text{сп}}$) як в результаті самої "реакції" адсорбції, так і в результаті включення ПАР в контактний осад. Виникнення градієнта концентрації ПАР в поєднанні з фактом малої об'ємної концентрації її (C_n^0), що використовується звичайно в гальванотехніці, обумовлює дифузійний контроль адсорбції. З урахуванням нестационарності адсорбційного процесу показано, що в початковий період КО поверхнева концентрація адсорбату Γ_n зростає в часі за експоненціальною залежністю,

але в будь-який момент часу виявляється тим меншою, чим вища густина катодного струму. Наприклад, за умови $C_{sn} \ll C_n^0$ справедливі рівняння

$$\Gamma_n = (D_n C_n^0 z F n / \delta m V_T j) [1 - \exp(-m V_T j \tau / z F n)], \quad (16)$$

где D_n - коефіцієнт дифузії ПАР, δ - товщина дифузійного шару, m - частка адсорбованої ПАР, яка включається в осад, V_T - вихід металу за струмом. В стаціонарному режимі ($\tau \rightarrow \infty$) Γ_n виявляється обернено пропорційною катодній густині струму.

Наявність нестационарного періоду адсорбції ПАР демонструють катодні ПК: гальмування осадження міді при імітації реального потенціалу контактного обміну (зворотний хід кривих при великій швидкості розгортання потенціалу) значно нижче, ніж при вимірюваннях прямого ходу квазістаціонарних катодних кривих.

Розвинені теоретичні уявлення пояснюють той факт, що, незважаючи на сильне гальмування реакцій осадження міді і розчинення заліза, що фіксується на квазістаціонарних поляризаційних кривих, реальне уповільнення КО пари Fe-Cu в початковий період невелике. В той же час саме початковий період КО є вирішальним для зчеплення мідних покриттів зі сталлю. Стає очевидним, що сама по собі адсорбція добавок ПАР не може бути радикальним способом подавлення КО під час міднення заліза із стандартних сірчаноокислих електролітів. Досліджені в цій роботі ПАР забезпечували міцне зчеплення мідних покриттів із залізом і маловуглецевою сталлю тільки при використанні їх в поєднанні із додатковими засобами припинення КО. Разом з тим уповільнення КО добавками ПАР виявилось достатнім для безпосереднього міднення легованих сталей, наприклад, марки 38ХН2МЮА.

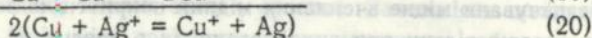
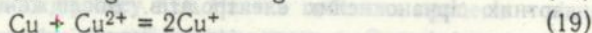
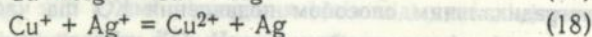
Катодний захист металу як спосіб подавлення контактного обміну.

Адсорбція ПАР в умовах КО відбувається переважно на поверхні контактного осаду, тоді як на основному металі M_1 адсорбція утруднена через сповільнену дифузію добавки крізь пори осаду. В той же час саме процес розтравлювання металу основи слід загальмувати в першу чергу для поліпшення зчеплення покриття. Радикальним способом запобігання розчинення M_1 може бути катодний захист його.

В стандартному сульфатному електроліті міднення катодний захист сталі непридатний як спосіб припинення КО, бо супроводжується досягненням граничного струму осадження міді та утворенням порошкоподібного осаду. Ефективність катодного захисту можна підвищити через збільшення поляризованості катодної реакції КО та зменшення різниці рівно-

важних потенціалів металів основи і покриття (ΔE_r) шляхом розбавлення електроліту по іонах металу, що розряджається. Такий підхід застосовували для пари Cu-Ag, де ΔE_r менша, ніж для пари Fe-Cu, а використання розбавлених електролітів доцільно з точки зору економії срібла. Для сріблення міді та її сплавів відомі лише комплексні електроліти, але в них також не виключена проблема КО. В цьому дослідженні розроблюються некомплексні нітратні електроліти сріблення міді. В цих розчинах КО пари Cu-Ag відбувається з утворенням дірчастого губчастого осаду срібла, не зчепленого з поверхнею міді. Це пов'язано з високою агресивністю азотної кислоти відносно міді та зі специфікою електрокристалізації срібла з цих розчинів. Компромісний потенціал пари Cu/Ag більш близький до потенціалу міді, ніж срібла, і на протязі всього процесу КО залишається в зоні потенціалів, що відповідають граничному дифузійному струму осадження срібла.

За допомогою масоетричних вимірювань і аналізу розчинів на вміст іонів срібла показано, що в розбавлених нітратних електролітах срібло осаджується еквівалентно розчиненню міді до одновалентних іонів. Пропонується така схема стадійного процесу контактного обміну



Перебіг "об'ємної" реакції (19) поблизу поверхні електрода є однією з причин утворення порошкоподібного срібла, не зчепленого з поверхнею міді.

Доведено, що, на відміну від пари Fe-Cu в стандартному сірчано-кислому електроліті, КО пари Cu-Ag супроводжується корозією металу основи, відчутною (~20%) в порівнянні із струмом КО.

Швидкість КО набуває максимального значення в момент контакту міді з розчином, потім знижується на протязі однієї хвилини і згодом робиться сталою. Зменшення струму КО в часі обумовлено нестационарністю процесу дифузії іонів срібла, при якому швидкість їх відновлення підпорядковується рівнянню

$$j_k = zFD(C_0 - C_s) / \sqrt{\pi D \tau} \quad (21)$$

Експериментальне визначення швидкості КО підтвердило лінійність залежності $j_{k0} - \tau^{-1/2}$ до $\tau \approx 40$ с (Рис.2). Відхилення від лінійності в початковий період (до 3 с) пов'язано з наявністю активаційного контролю при утворенні нової фази - срібла на поверхні міді. Відхилення від лінійності

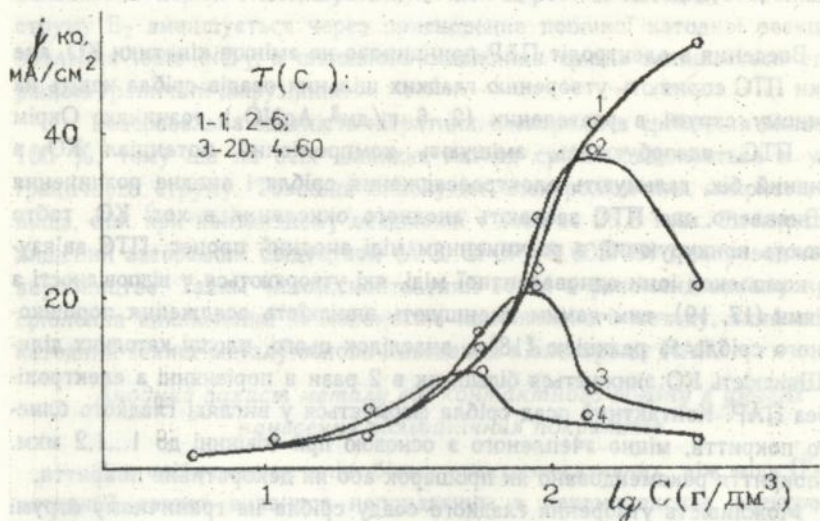


Рисунок 1 - Залежність швидкості контактної обміну пари залізо-мідь від концентрації сірчаної кислоти міді.

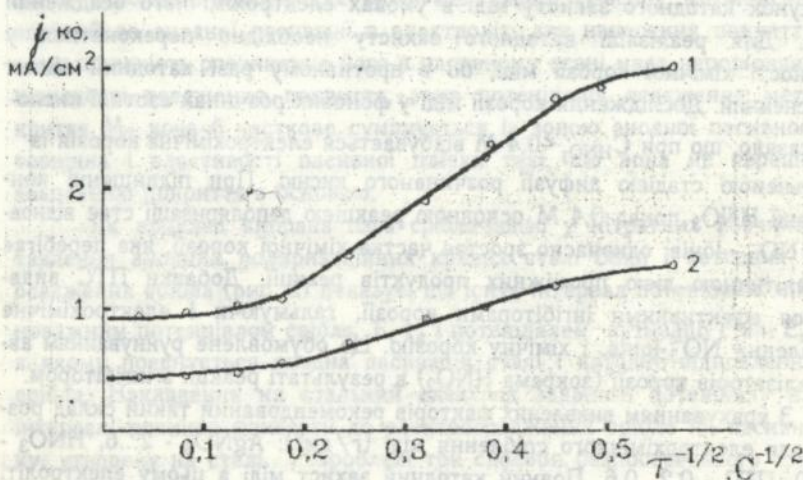


Рисунок 2 - Швидкість контактної обміну пари мідь-срібло в нітратному електроді без (1) та в присутності 0.4 г/дм³ ДМТМ (2).

після 40 с обумовлене переходом до стаціонарного режиму КО і досягненням постійного граничного струму осадження срібла. Осадження срібла на граничному струмі - основна причина формування губчастого контактного осаду.

Введення в електроліт ПАР принципово не змінює кінетики КО, але добавки ПТС сприяють утворенню гладких щільних осадів срібла навіть на граничному струмі в розведених (2...6 г/дм³ AgNO₃) розчинах. Окрім цього, ПТС, адсорбуючись, зміщують компромісний потенціал КО в негативний бік, гальмують електроосадження срібла і анодне розчинення міді. Виявлено, що ПТС зазнають анодного окислення в ході КО, тобто створюють конкуруючий з розчиненням міді анодний процес. ПТС зв'язують в комплекси іони одновалентної міді, які утворюються у відповідності з реакціями (17, 19), тим самим зменшують швидкість осадження порошкоподібного срібла за реакцією (18) і, внаслідок цього, площу катодних ділянок. Швидкість КО знижується більш, як в 2 рази в порівнянні з електролітом без ПАР. Контактний осад срібла формується у вигляді гладкого блискучого покриття, міцно зчепленого з основою при товщині до 1...1,2 мкм. Таке покриття рекомендовано як прошарок або як декоративне покриття.

Можливість утворення гладкого осаду срібла на граничному струмі в присутності ПТС дозволяє припустити, що повне виключення КО і збільшення товщини високоякісних срібних покриттів може бути досягнуто за рахунок катодного захисту міді в умовах електрохімічного осадження срібла. Для реалізації катодного захисту необхідно переконатися у відсутності хімічної корозії міді, бо в протилежному разі катодний захист нездійснений. Дослідження корозії міді у фонових розчинах азотної кислоти

показало, що при $C_{HNO_3} < 0,4$ М відбувається електрохімічна корозія із сповільненою стадією дифузії розчиненого кисню. При підвищенні концентрації HNO₃ понад 0,4 М основною реакцією деполяризації стає відновлення NO₃⁻ - іонів; одночасно зростає частка хімічної корозії, яка перебігає з каталітичною дією проміжних продуктів реакції. Добавки ПТС виявляються ефективними інгібіторами корозії, гальмуючи і електрохімічне відновлення NO₃⁻-іонів, і хімічну корозію. Це обумовлене руйнуванням автокатализаторів корозії (зокрема HNO₂) в результаті реакції з інгібітором.

З урахуванням виявлених факторів рекомендований такий склад розчину для електрохімічного сріблення міді (г/дм³): AgNO₃ - 2...6, HNO₃ - 10...20, ПТС - 0,2...0,6. Повний катодний захист міді в цьому електроліті здійснюється при густині струму $j_k \geq 0,5$ А/дм²; при цьому потенціал осадження срібла досягає величини $E < 0,1$ В. Наявність побічної анодної реакції окислення ПТС приводить до додаткового "хімічного" осадження

срібла, що особливо помітно в початковий період процесу, коли швидкість побічної реакції максимальна у відповідності із закономірностями нестационарної дифузії. Через це вихід срібла за струмом (V_T) перевищує 100 % в початковий період і зменшується в часі. З ростом катодного зовнішнього струму V_T зменшується через прискорення побічної катодної реакції відновлення іонів NO_3^- , а швидкість осадження срібла залишається сталою, рівною граничній дифузійній.

Розсіювальна здатність нітратних електролітів сріблення близька до 100 %, тому що на всіх ділянках катода срібло осаджується в умовах граничного струму. Товщина блискучих електролітичних покриттів дещо вища, ніж при контактному осадженні і досягає 2...3 мкм. Електроліт захищений авторським свідоцтвом (А.С. СРСР № 603709) і запроваджений у виробництво. Таким чином, контактний обмін в рекомендованому процесі сріблення виключений за допомогою комбінованого методу, який поєднує катодний захист металу-основи і введення в електроліт ПАР.

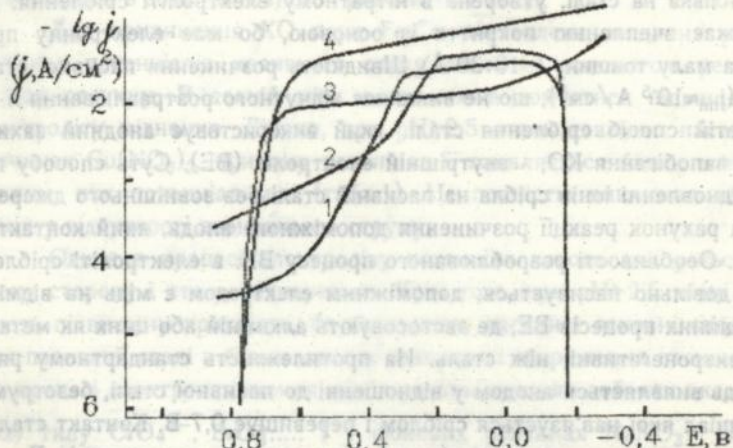
Анодний захист металу від контактного обміну в умовах нанесення гальванічних покриттів

Для сріблення металів, більш електронегативних, ніж мідь (Fe, Al), катодний захист виявився непридатним в некомплексних електролітах. Здатність цих металів до анодної пасивації стала передумовою для розробки нового способу запобігання КО - анодного захисту. Сформульовані основні необхідні вимоги для реалізації такого способу метал-основа M_1 здатний до анодної пасивації в електроліті для нанесення покриття, причому швидкість розчинення його в пасивному стані мала непорівняно щодо швидкості осадження покриття; зона потенціалів осадження металу-покриття M_2 хоча б частково суміщується із зоною анодної пасивності M_1 ; товщина і властивості пасивної плівки такі, що вона не перешкоджає зчепленню покриття з основою.

Як приклад вибрана пара срібло-залізо у нітратних розчинах. Зіставлення анодних поляризаційних кривих сталі 08кп і катодних кривих осадження срібла (рис. 3) показує, що існує інтервал потенціалів між рівноважним потенціалом срібла $E_{r, Ag}$ і потенціалом активації сталі $E_{ак}$, в якому поєднується анодна пасивація сталі і катодне відновлення іонів срібла. Накладення на сталевий електрод заданого потенціалу в цьому інтервалі повинно привести до електроосадження срібла на пасивну плівку, утворену на сталі. Розроблені три способи безпосереднього сріблення сталі, що базуються на ефекті анодного захисту металу від КО: потенціостатичний, гальваностатичний і контактано-хімічний чи метод внутрішнього електролізу.

Для визначення інтервалу робочих потенціалів сріблення вимірювали потенціал активації сталі у фоновому розчині $\text{KNO}_3 + \text{HNO}_3$. Показано, що анодні поляризаційні криві не дають істинного значення $E_{\text{ак}}$, бо хід кривих залежить від напрямку і швидкості розгортання потенціалу. Доцільно визначити величину $E_{\text{ак}}$ за кривими $j - t$ при постійному заданому потенціалі E (рис.4). Якщо E відповідає активному стану сталі, то встановлюється постійне значення анодного струму порядку 10^{-2} А/см^2 ; в перехідному стані мають місце коливання струму. Якщо E знаходиться в зоні пасивності сталі, то струм швидко знижується в часі до значення $\sim 10^{-5} \text{ А/см}^2$, що виглядає на екрані осцилографа як падіння струму до нуля. Мінімальне значення потенціалу, при якому спостерігається таке різке падіння струму майже до нуля, приймається за величину потенціалу активації сталі. Потенціали $E_{\text{ак}}$ і $E_{\text{г Ag}}$ обмежують зону робочих потенціалів потенціостатичного сріблення сталі лише в першому наближенні. Реальний інтервал дещо вужчий, тому що для осадження срібла з відчутною швидкістю необхідне певне зміщення потенціалу від $E_{\text{г Ag}}$. Крім того, в деяких розчинах з електронегативного боку ще до досягнення $E_{\text{ак}}$ робочий потенціал обмежується формуванням дендритів чи порошку срібла. Реальний інтервал робочих потенціалів в розробленому потенціостатичному способі сріблення сталі - 0,65...0,75 В (А.с. СРСР № 796250).

Широке використання запропонованого способу потенціостатичного сріблення в промисловості зустрічає труднощі через необхідність спеціальної апаратури, яка б забезпечувала задане значення потенціалу. Для спрощення технології розроблений гальваностатичний спосіб сріблення, в основі якого лежить ефект хімічної пасивації сталі. Виявлено, що для заліза чи сталі 08кп в нітратному електроліті сріблення можливі два стаціонарних стани у відсутності зовнішнього струму. При малих концентраціях AgNO_3 сталь інтенсивно розчиняється в активному стані за рахунок двох реакцій деполіаризації - відновлення іонів NO_3^- і Ag^+ ; губчастий осад срібла не зчеплений із поверхнею сталі. При досягненні певної критичної концентрації іонів срібла $C_{\text{п}}$ сталь доволно миттєво пасивується при занурюванні в електроліт, через це контактний обмін пари Fe-Ag практично відсутній. Величина $C_{\text{п}}$ залежить від рН розчину, його температури, природи і концентрації ПАВ, способу підготовки поверхні сталі. Для сталі 08кп $C_{\text{HNO}_3}/C_{\text{п}} \leq 6$. Установлено, що розчини, які містять срібло в кількості $C > C_{\text{п}}$, придатні для гальваностатичного сріблення сталі. Деталі належить завантажувати в електроліт без струму. Після самопасивації сталі, коли потенціал її стає майже рівним рівноважному потенціалу срібла, вмикають катодний струм густиною $0,3...4 \text{ А/дм}^2$ в залежності від складу розчину і потрібної товщини покриття. Поляризація осадження срібла в нітратних

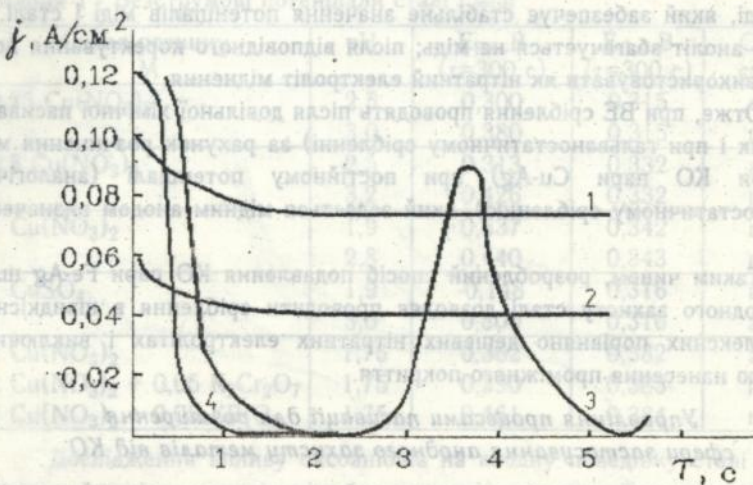


Склад розчинів (г/дм³): 1,2- HNO_3 ; 3,4- $\text{HNO}_3 + 20\text{AgNO}_3$

1,3-квазістаціонарні ПК ($U=2 \text{ мВ/с}$)

Криві 2,4 побудовані за початковими ($T=0,5 \text{ мс}$) точками потенціостатичних імпульсів

Рисунок 3 - Анодні поляризаційні криві розчинення сталі (1,2) та катодні криві осадження срібла (3,4).



Ев: 1-(-0,1); 2-0,007; 3-0,44; 4-0,45

Рисунок 4 - Анодні струми на сталі в умовах $E=\text{const}$ в розчині азотної кислоти (10г/дм³)

розчинах мала і потенціал під струмом не виходить із зони пасивності сталі. Пасивна плівка на сталі, утворена в нітратному електроліті сріблення, не перешкоджає зчепленню покриття із основою, бо має електронну провідність та малу товщину ($\sim 10\text{--}30 \text{ \AA}$). Швидкість розчинення пасивної сталі так мала ($j_{\text{пн}} \approx 10^{-5} \text{ А/см}^2$), що не викликає відчутного розтравлювання її.

Третій спосіб сріблення сталі, який використовує анодний захист сталі для запобігання КО, - внутрішній електроліз (ВЕ). Суть способу полягає у відновленні іонів срібла на пасивній сталі без зовнішнього джерела струму за рахунок реакції розчинення допоміжного анода, який контактує зі сталлю. Особливості розроблюваного процесу ВЕ: в електроліті сріблення сталь доволіно пасивується; допоміжним електродом є мідь на відміну від традиційних процесів ВЕ, де застосовують алюміній або цинк як метали більш електронегативні, ніж сталь. На протилежність стандартному ряду напруг мідь виявляється анодом у відношенні до пасивної сталі, безструмовий потенціал якої нав'язується сріблом і перевищує 0,7 В. Контакт сталі з міддю викликає зрушення потенціалу в негативному напрямку від $E_{\text{r Ag}}$ і розряд іонів срібла. Зміною площі мідного анода і опору електричного кола регулюють необхідну швидкість осадження срібла. ВЕ без розділення катода і анода можна використовувати для вилучення срібла із відпрацьованих електролітів. Для нанесення на сталь срібних покриттів переваги має спосіб ВЕ з відокремленими катодною і анодною камерами. В роботі обгрунтовано, що як аноліт доцільно застосовувати розведений розчин нітрату міді, який забезпечує стабільне значення потенціалів міді і сталі. В ході ВЕ аноліт збагачується на мідь; після відповідного коректування його можна використовувати як нітратний електроліт міднення.

Отже, при ВЕ сріблення проводять після доволіної хімічної пасивації сталі (як і при гальваностатичному срібленні) за рахунок розчинення міді (як при КО пари Cu-Ag) при постійному потенціалі (аналогічно потенціостатичному срібленню), який задається мідним анодом визначеної площі.

Таким чином, розроблений спосіб подавлення КО пари Fe-Ag шляхом анодного захисту сталі дозволяє проводити сріблення в швидкісних некомплексних порівняно дешевих нітратних електролітах і виключити операцію нанесення проміжного покриття.

Управління процесами пасивації для розширення сфери застосування анодного захисту металів від КО

Метод анодного захисту на перший погляд незастосовний для пари Fe-Cu в кислих розчинах, бо інтервал потенціалів осадження міді не

перетинається з інтервалом пасивного стану сталі (рис.5): розряд іонів міді відбувається в зоні "активного" розчинення сталі.

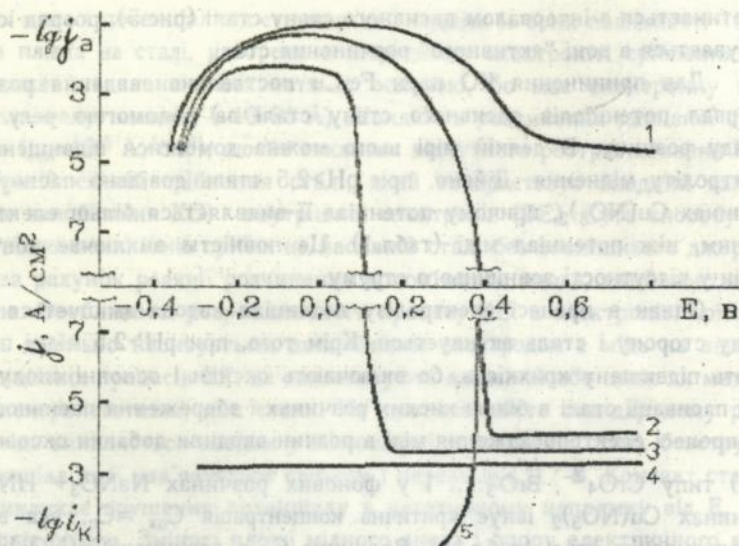
Для припинення КО пари Fe-Cu поставлене завдання розширити інтервал потенціалів пасивного стану сталі за допомогою регулювання складу розчину. В деякій мірі цього можна домогтися підвищенням рН електроліту міднення. Дійсно, при $pH > 2,5$ сталь доволіно пасивується в розчинах $Cu(NO_3)_2$, причому потенціал її виявляється більш електропозитивним, ніж потенціал міді (табл.1). Це повністю виключає контактний обмін у відсутності зовнішнього струму.

Однак в процесі електролізу потенціал катода зміщується в негативну сторону і сталь активується. Крім того, при $pH > 2,5$ мідні покриття мають підвищену крихкість, бо включають оксиди і основні сполуки міді. Для пасивації сталі в більш кислих розчинах і збереження пасивного стану її в процесі електроосадження міді в розчин вводили добавки оксоаніонів (Ox) типу CrO_4^{2-} , BrO_3^- ,.... І у фонових розчинах $NaNO_3 + HNO_3$, і в розчинах $Cu(NO_3)_2$ існує критична концентрація $C_{ox} = C_p$, яка викликає самопасивацію сталі (табл. 1). Величина C_p в розчинах $Cu(NO_3)_2$ значно менша, ніж у фонових нітратних електролітах. В сульфатних розчинах $CuSO_4 + H_2SO_4 + Ox$ ефект самопасивації сталі 08кп не досягається. Отже, пасивація сталі викликається спільною дією оксоаніонів, іонів міді і NO_3^- іонів.

Таблиця 1 - Безструмові потенціали сталі і міді

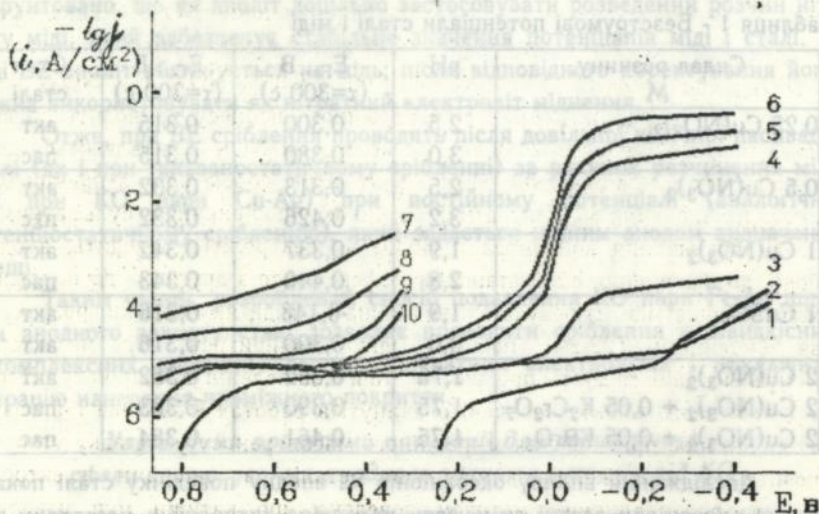
Склад розчину, М	pH	E_{Fe} , В ($\tau=300$ с)	E_{Cu} , В ($\tau=300$ с)	Стан сталі
0,25 $Cu(NO_3)_2$	2,5	0,300	0,315	акт
	3,0	0,380	0,315	пас
0,5 $Cu(NO_3)_2$	2,5	0,313	0,332	акт
	3,2	0,426	0,332	пзс
1 $Cu(NO_3)_2$	1,9	0,337	0,342	акт
	2,8	0,440	0,343	пас
1 $CuSO_4$	1,9	-0,148	0,316	акт
	3,0	0,300	0,316	акт
2 $Cu(NO_3)_2$	1,75	0,362	0,382	акт
2 $Cu(NO_3)_2 + 0,05 K_2Cr_2O_7$	1,75	0,390	0,383	пас
2 $Cu(NO_3)_2 + 0,05 KBrO_3$	1,75	0,461	0,384	пас

Дослідження впливу оксоаніонів на анодну поведінку сталі показало, що оксоаніони здатні зміщувати потенціал активації в негативну сторону, розширюючи зону пасивного стану сталі аж до потенціалів електровідновлення іонів міді (рис.5). Крім того, оксоаніони зменшують швид-



Склад розчинів: 1,4 - 4M NaNO_3 з добавками KMnO_4 (M):
 1-0; 2- $1.6 \cdot 10^{-3}$; 3- $3.2 \cdot 10^{-3}$; 4- $6.4 \cdot 10^{-3}$; 5-2M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Рисунок 5 - Анодні поляризаційні криві сталі (1-4) та катодна крива міді (5) при pH 1,8.



pH: 1и 2-5,7; 3 и 10-1,2; 4 и 9-0,15; 5 и 8-(-0,15); 6 и 7-(-0,35)

1,3,10-у повітряній атмосфері; 2-в атмосфері аргону

Рисунок 6 - Поляризаційні криві платини у розчинах 4M NaNO_3 (1-6) та 2M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (7-10)

кість розчинення сталі в активному стані і знижують критичний струм пасивації сталі.

Вибрали Ox і їх суміші, в присутності яких на пасивній сталі електрохімічним способом при $j_k = 5...70$ А/дм² осаджували мідні покриття, міцно зчеплені з основою (А.с. СРСР № 1303632).

Таким чином, цілеспрямоване регулювання поляризаційних характеристик часткових реакцій контактного обміну пари Fe-Cu за допомогою оксоаніонів дає можливість сумістити інтервали потенціалів електроосадження міді і пасивності сталі і припинити КО як без струму, так і в умовах електрохімічного міднення.

При розробці нітратних електролітів міднення виявлені і вивчені такі їх особливості: наявність побічного процесу відновлення NO_3^- іонів, корозія міді, аномально високі граничні струми осадження міді. Останній фактор робить нітратні електроліти особливо перспективними для швидкісного міднення і нарощування товстих шарів міді.

В літературі відзначено прискорення електроосадження різних металів при додаванні в електроліт NO_3^- іонів, але механізм їх дії не отримав однозначного пояснення. В цій роботі визначено, що в нітратних розчинах граничний струм осадження міді $j_{пр}$ в 2..5 разів більший, ніж в сульфатних при тих самих значеннях рН і $C_{Cu^{2+}}$. Для з'ясування причин цього явища проаналізована участь міграції іонів міді в масопереносі і вивчений вплив на нього побічних реакцій відновлення іонів NO_3^- . Оцінка ефектів екзальтації граничного струму виконана шляхом складення і вирішування електродифузійних рівнянь для компонентів Cu^{2+} , NO_3^- , H^+ , NO_2^- ...

(табл. 2). Знайдено, що наявність побічного процесу приводить до збільшення швидкості осадження міді j_1 , коли іони NO_3^- відновлюються до катіонів NH_4^+ чи аніонів NO_2^- . Цей ефект являє собою одну з причин більш високого значення $j_{пр}$ в нітратних розчинах у порівнянні із сульфатними.

Збільшення концентрації HNO_3 в електроліті приводить, з одного боку, до підсилення екзальтаційного ефекту, але з другого - до подавлення міграції іонів міді. В результаті величина $j_{пр}$ міді, як показали розрахунки¹ за рівняннями. (22-24), повинна дещо зменшитися, тоді як експериментальні дані свідчать про ріст $j_{пр}$ при підкисленні електроліту. Для пояснення цього ефекту залучені розвинуті в роботах Р.Ю.Бека і Т.Є.Цупак уявлення про прискорення міграційного масопереносу у випадку утворення позитивно заряджених комплексів металів з аніонами електроліту. Спектрофотометричним методом доведено, що катіони міді утворюють

¹Розрахунки виконані в Інституті електрохімії АН Росії під керівництвом д.ф.-м.н. Харкаца Ю.І.

однозарядні зовнішньосферні комплексні катіони із іонами NO_3^- і більш стійкі внутрішньосферні комплекси з іонами NO_2^- . Прискорююча дія комплексних катіонів тим сильніша, чим вища константа їх стійкості. Підвищення кислотності розчину приводить до зростання швидкості відновлення NO_3^- -іонів до NO_2^- (рис.6), утворення стійких комплексів останніх з іонами міді, відповідної інтенсифікації міграційного масопереносу і збільшення $j_{\text{пр}}$ осадження міді.

Таблиця 2 - Вплив побічного процесу відновлення нітрат-іонів на швидкість відновлення іонів міді

Рівняння побічної реакції	Система рівнянь масопереносу	Швидкість осадження міді $j_1 = f(C_1, j_2)$
$\text{NO}_3^- + 10 \text{H}^+ + 8 \text{e} \Leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	$C_1 + 2C_1\Psi' = j_1$ $C_2 - C_2\Psi' = j_2 / 8\text{FD}_2$ $C_3 + C_3\Psi' = 10j_2 / 8\text{FD}_3$ $C_6 + C_6\Psi' = -j_2 / 8\text{FD}_6$ $2C_1 + C_3 + C_6 = C_2$	$3C_1 - \frac{2(C_3 + C_6)}{C_1 + C_3 + C_6} \cdot C_1 +$ $+ \frac{C_1}{C_1 + C_3 + C_6} \cdot f(D_2, D_3, D_6) \cdot \frac{j_2}{8\text{F}}$ (22)
$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \Leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	$C_1 + 2C_1\Psi' = j_1$ $C_2 - C_2\Psi' = j_2 / 2\text{FD}_2$ $C_3 + C_3\Psi' = j_2 / \text{FD}_3$ $C_4 - C_4\Psi' = -j_2 / 2\text{FD}_4$ $2C_1 + C_3 = C_2 + C_4$	$3C_1 - \frac{2C_3}{C_1 + C_3} \cdot C_1 +$ $+ \frac{C_1}{C_1 + C_3} \cdot \frac{j_2}{\text{FD}_3}$ (23)
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e} \Leftrightarrow \text{NO}_2^- + 2 \text{OH}^-$	$C_1 + 2C_1\Psi' = j_1$ $C_2 - C_2\Psi' = j_2 / 2\text{FD}_2$ $C_4 - C_4\Psi' = -j_2 / 2\text{FD}_4$ $C_5 - C_5\Psi' = -j_2 / 2\text{FD}_5$ $2C_1 = C_2 + C_4 + C_5$	$3C_1 + \frac{j_2}{\text{FD}_5}$ (24)

$j_1 = j_1 / 2\text{FD}_1$; $C' = dC / dx$; $\Psi' = d\Psi / dx$;

j_2 - густина струму відновлення іонів NO_3^- .

Індекси 1 - 6 відповідають іонам Cu^{2+} , NO_3^- , H^+ , NO_2^- , OH^- , NH_4^+ .

$$f(D_2, D_3, D_6) = \frac{10D_2D_6 - D_3D_6 - D_2D_3}{D_2D_3D_6}$$

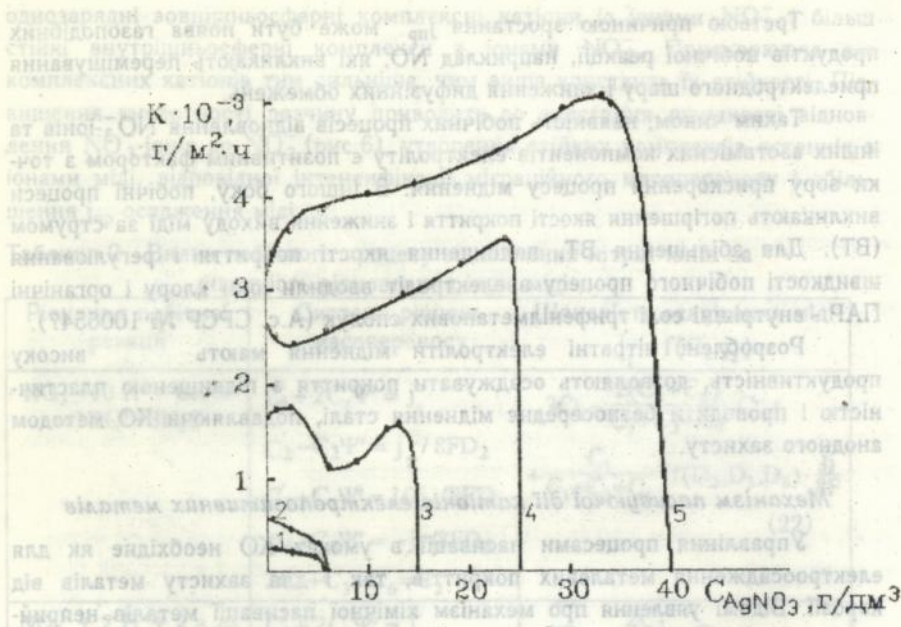
Третьою причиною зростання $j_{пр}$ може бути поява газоподібних продуктів побічної реакції, наприклад NO, які викликають перемішування приелектродного шару і зниження дифузійних обмежень.

Таким чином, наявність побічних процесів відновлення NO_3^- -іонів та інших азотвмісних компонентів електроліту є позитивним фактором з точки зору прискорення процесу міднення. З іншого боку, побічні процеси викликають погіршення якості покриття і зниження виходу міді за струмом (ВТ). Для збільшення ВТ, поліпшення якості покриття і регулювання швидкості побічного процесу в електроліт вводили іони хлору і органічні ПАР - внутрішні солі трифенілметанових сполук (А.с. СРСР № 1006547).

Розроблені нітратні електроліти міднення мають високу продуктивність, дозволяють осаджувати покриття з підвищеною пластичністю і проводити безпосереднє міднення сталі, подавляючи КО методом анодного захисту.

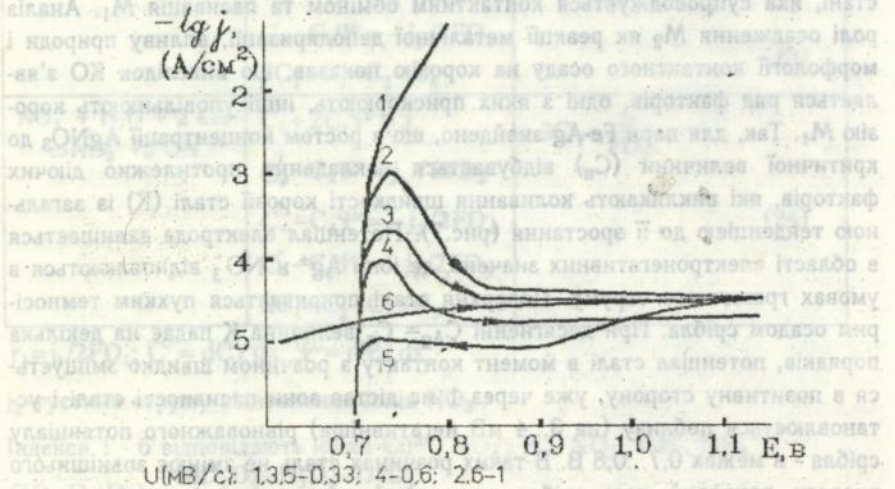
Механізм пасивуючої дії катіонів електропозитивних металів

Управління процесами пасивації в умовах КО необхідне як для електроосадження металевих покриттів, так і для захисту металів від корозії. Відомі уявлення про механізм хімічної пасивації металів неприйнятні в досліджуваних системах без відповідного коректування, яке враховує кінетику КО. Розмежовані два типи поведінки металу M_1 в присутності катіонів електропозитивного металу M_2 : корозія M_1 в активному стані, яка супроводжується контактним обміном та пасивація M_1 . Аналіз ролі осадження M_2 як реакції металічної деполяризації, впливу природи і морфології контактного осаду на корозію показав, що внаслідок КО з'являється ряд факторів, одні з яких прискорюють, інші уповільнюють корозію M_1 . Так, для пари Fe-Ag знайдено, що з ростом концентрації $AgNO_3$ до критичної величини (C_n) відбувається накладення протилежно діючих факторів, які викликають коливання швидкості корозії сталі (K) із загальною тенденцією до її зростання (рис.7). Потенціал електрода залишається в області електронегативних значень, де іони Ag^+ і NO_3^- відновлюються в умовах граничного струму. Поверхня сталі покривається пухким темносірим осадом срібла. При досягненні $C_{Ag} = C_n$ величина K падає на декілька порядків, потенціал сталі в момент контакту з розчином швидко зміщується в позитивну сторону, уже через 1 мс дістає зони пасивності сталі і установлюється поблизу (на 3...4 мВ негативніше) рівноважного потенціалу срібла - в межах 0,7...0,8 В. В таких розчинах сталь не змінює зовнішнього вигляду тривалий час; срібло виявляється на поверхні за допомогою електронного мікроскопа в вигляді окремих центрів кристалізації загальною площею приблизно 0,01 % від площі електрода. Поява срібла на ста-



Концентрація HNO_3 (г/дм³): 1-8; 2-30; 3-75; 4-125; 5-160

Рисунок 7 - Вплив концентрації AgNO_3 на швидкість корозії сталі.



УІМВ/с²: 1,35-0,33; 4-0,6; 2,6-1

Час витримки у розчині до зняття кривих (С) : 2,3,5,6-7200; 4-600

Рисунок 8 - Анодні поляризаційні криві срібла (1), сталі (2-5) у пасивуючих розчинах $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$ та у розчині HNO_3 (6).

лі у вигляді металу підтверджується анодними кривими сталі в пасивуючому розчині. Початкові ділянки кривих збігаються з анодними кривими розчинення срібного електрода (рис.8). Після розчинення осадженого на сталь срібла криві наближаються до анодної кривої пасивної сталі в "чистій" HNO_3 . За величиною утвореної "петлі" розрахована кількість осадженого срібла, яка виявилася рівною $\sim 10^{-6}$ г/см², що недостатньо для утворення моношару срібла. Таким чином, металічне срібло не утворює захисної плівки і не є причиною пасивації сталі. При $C_{\text{Ag}} < C_{\text{п}}$ утворюється значно більша кількість контактного срібного осаду, але сталь залишається в активному стані. Навіть щільне малопористе електролітичне срібне покриття не викликає пасивації сталі, коли $C_{\text{Ag}} < C_{\text{п}}$. Отже, вирішальну роль в механізмі пасивації грає наявність іонів срібла в розчині в кількості, яка перевищує $C_{\text{п}}$, а не металевий осад срібла на поверхні сталі.

Швидкість розчинення пасивної сталі (j_{Fe}) вимірювали атомно-адсорбційним методом при тривалості експозиції в розчині $\tau=5$ хв і $\tau=6$ год., радіометричним методом при $\tau=4\dots 6$ год, масометричним - при $\tau=7$ діб. Знайдено, що поведінка сталі, хімічно запасивованої в розчині $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$, аналогічна поведінці сталі, анодно запасивованої у фонових розчинах HNO_3 . Числові значення j_{Fe} близькі до анодного струму повної пасивації сталі $j_{\text{пн}}$; обидва параметри знижуються в часі від величини порядку 10^{-3}

А/см² при $\tau=5$ хв до 10^{-6} А/см² при $\tau=7$ діб. Для j_{Fe} і $j_{\text{пн}}$ характерні аналогічні залежності від HNO_3 , від потенціалу. Це свідчить про те, що у випадку анодної пасивації сталі в HNO_3 і хімічної пасивації в $\text{HNO}_3 + \text{AgNO}_3$ природа захисної пасивної плівки одна і та ж - оксиди заліза. Роль металічного срібла зводиться до реалізації рівноважного потенціалу $E_{\text{r Ag}}$ на поверхні сталі і виконанню першої необхідної умови пасивації: рівноважний окислювально-відновлювальний потенціал пасиватора позитивніший за потенціал активації кородуючого металу: ($E_{\text{r Ag}} > E_{\text{ак}}$). Друга необхідна умова хімічної пасивації полягає у перевищенні катодного струму відновлення деполаризатора над анодним критичним струмом пасивації сталі ($j_{\text{к}} > j_{\text{кр}}$). Враховуючи вирішальну роль концентрації іонів срібла в розчині, можна припустити, що згадана умова може виконуватися за рахунок реакції розряду іонів Ag^+ .

Цьому припущенню, на перший погляд, суперечать експериментальні поляризаційні криві (рис.3): при потенціалі пасивації сталі швидкість катодної реакції деполаризації, що дорівнює граничній густині струму осадження срібла, значно менша, ніж критичний струм пасивації сталі. Для розв'язання згаданої суперечності належить врахувати, що перехідний процес до пасивного стану сталі триває приблизно 1 мс, коли суміщені електродні реакції перебігають в нестационарному режимі. Через це

швидкість їх в перехідний період не можна визначати за квазістаціонарними ПК. Для вимірювання істинних значень j_k і $j_{кр}$ використовували імпульсні методи, моделюючи катодні і анодні часткові реакції, які відбуваються в період переходу сталі в пасивний стан. Знайдено, що швидкість розряду іонів срібла в момент контакту сталі з розчином більш як на порядок перевищує стаціонарний дифузійний граничний струм $j_d Ag$. Катодна ПК срібла, побудована за початковими значеннями j_k ($\tau \rightarrow 0$) імпульсних потенціостатичних кривих $j_k - \tau$, перетинає анодну криву сталі тільки в зоні її пасивного стану, а при потенціалі пасивації виконується умова $j_k > j_{кр}$ (рис. 3).

Величина початкового катодного струму обмежена струмом обміну реакції $Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$, тому що при $\tau \rightarrow 0$ не виключений активаційний контроль, зв'язаний із стадією розряду, особливо у випадку чужорідної підкладки. Через це, чим вищий струм обміну деполаризатора, тим більш ефективним пасиватором він є. Струм обміну срібла в некомплексному електродіті на декілька порядків перевищує струм обміну системи NO_3^-/NO_2^- , і саме через це у відсутність іонів срібла сталь активна, хоча стаціонарний граничний струм відновлення іонів NO_3^- значно більший, ніж $j_d Ag$. Отже, механізм пасивуючої дії іонів срібла можна уявити таким чином. В момент контакту сталі з розчином ($C_{Ag} > C_n$) потенціал її набуває значення, яке відповідає осадженню срібла з граничною швидкістю. Кінетика відновлення іонів Ag^+ підпорядковується закономірностям нестационарної дифузії; на поверхні сталі з'являються зародки металічного срібла. Суміщена анодна реакція являє собою окислення сталі. Початковий катодний струм осадження срібла перевищує критичний анодний струм пасивації сталі, що, у поєднанні з високим струмом обміну системи Ag^+/Ag , сприяє значному зсуванню потенціалу в позитивну сторону, де на поверхні сталі з'являються пасивуючі оксидні сполуки. При цьому швидкість обох суміщених реакцій КО різко падає. Весь процес пасивації відбувається так швидко, що помітного контактного осаду срібла не виникає. За експериментальними даними розраховано, що на формування пасивуючого шару витрачається кількість електрики, приблизно рівної 20...30 Кл/м², що недостатньо для утворення фазової оксидної плівки. Отже, пасивація сталі відбувається за адсорбційним механізмом. У сталому пасивному стані сталі контактний обмін уповільнюється приблизно в 10⁴ раз у порівнянні з "активною" сталлю і визначається струмом розчинення сталі $j_{Ag} \approx j_{пн} \approx 10^{-6} \dots 10^{-5}$ А/см². Швидкість відновлення NO_3^- - іонів перевищує швидкість осадження срібла на активній сталі ($C_{Ag} < C_n$), але практично дорівнює нулю на пасивній сталі ($C_{Ag} > C_n$).

Порівняння механізму пасивації металів в процесах КО з відомими механізмами хімічної пасивації дозволило виявити ряд спільних та відміт-

них ознак. Особливе значення і новизну мають уявлення про те, що у випадку відновлення деполяризатора у дифузійному режимі пасивацію забезпечує початковий нестационарний катодний струм, який значно перевищує стаціонарний граничний дифузійний струм. Донедавна вважалося, що коли катодний граничний струм деполяризатора менший, ніж $j_{кр}$ кородуючого металу, то хімічна пасивація останнього не відбувається. В цій роботі доказано, що це не є загальним правилом, тому що воно не враховує нестационарності початкового періоду корозійного процесу. Зазначений фактор особливо важливий для металів з високим струмом обміну.

Момент контакту металу з розчином має суттєве значення і з позиції вихідного стану його поверхні, зокрема наявності оксидних і адсорбційних плівок. Так, виключення попереднього травлення, введення в електродит інгібіторів корозії сталі приводить до підсилення пасивуючої дії срібла. Для сталі 08кп в розчинах HNO_3 знайдені органічні інгібітори корозії двох типів. Одні з них гальмують корозію (за рахунок адсорбції) приблизно в 20 разів і знижують свою захисну дію з підвищенням концентрації HNO_3 . Більш ефективними є інгібітори другого типу, які, окислюючись, руйнують каталізатори корозійного процесу - HNO_2 , NO^+ та інші. До них відносять похідні тіосечовини, пірозолону, які істотно гальмують катодну реакцію відновлення іонів NO_3^- і підвищують частку водневої деполяризації. Із збільшенням C_{HNO_3} коефіцієнт гальмування корозії γ підіймається до максимуму, що зумовлене зростанням ролі автокаталізу в процесі відновлення іонів NO_3^- . Зниження γ після максимуму пов'язане із руйнуванням добавки під дією HNO_3 і її похідних. Максимальна величина γ знаходиться в межах 100...200; сталь при цьому залишається в активному стані.

Суміш органічних інгібіторів та іонів Ag^+ може виявляти синергізм, який полягає в тому, що інгібітори зменшують критичну концентрацію пасиватора. Наприклад, в 1,2 М HNO_3 присутність диметилтіосечовини знижує $C_{п AgNO_3}$ з 15 до 5 г/дм³. Коефіцієнт гальмування корозії сталі в присутності суміші добавок $\gamma_{см} \approx 10^4$, тоді як для ДМТМ $\gamma_1 \approx 100$, а для 5 г/дм³ $AgNO_3$ $\gamma_2 < 1$. Тобто $\gamma_1 \cdot \gamma_2 < 100 < \gamma_{см}$, що є ознакою синергізму.

За даними електронної мікроскопії сірковмісні інгібітори адсорбуються переважно на сріблі, але не на сталі. Це перешкоджає розростанню утворених зародків і сприяє виникненню нових центрів кристалізації срібла. В результаті пасивна сталь поступово покривається суцільним шаром срібла на протилежність розчинам без ПАР, де формуються окремі голчасті кристали і дендрити. Такий вплив ПАР робить доцільним використання їх в електролітах сріблення.

Пасивуюча дія катіонів електропозитивних металів та їх сумішей з ПАР може бути використана для захисту металів від корозії в різних се-

редовищах. Зважаючи на те, що ефективність пасиваторів-катіонів зв'язана з їх високим струмом обміну, перспективними інгібіторами (більш дешевими, ніж срібло) можуть виявитися іони міді. Однак самі по собі вони не є пасиваторами сталі в кислих розчинах, тому що $E_{T\text{ Cu}} < E_{\text{ак}}$, тобто не виконується основна умова пасивації.

Для забезпечення хімічної пасивації сталі за допомогою іонів міді необхідний додатковий окислювач (Ох), рівноважний потенціал якого позитивніший за $E_{\text{ак}}$ сталі, наприклад, Fe^{3+} чи оксоаніони NO_3^- , BrO_3^- , MoO_4^{2-} і т.і. В цьому випадку роль катіонів міді полягає в прискоренні катодної реакції деполаризації в момент занурення сталі в розчин. Основна роль другого окислювача - нав'язування свого рівноважного потенціалу, який лежить в зоні пасивності сталі.

Іони міді і Ох взаємно підсилюють пасивуючу дію один одного. Наприклад, в $0,16\text{ M HNO}_3 + 0,02\text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сталь кородує в активному стані; добавка $0,01\text{ M Cu}^{2+}$ викликає різке зменшення потенціалу в позитивну сторону і пасивацію сталі. У слабокислих розчинах Ох уповільнює також активне розчинення сталі. Подібні суміші $\text{M}^{2+} + \text{Ох}$ можуть бути ефективними інгібіторами корозії пасивуючого типу.

Практичне використання електрохімічної теорії КО та способів його подавлення в гальванотехніці

Виконані теоретичні та експериментальні дослідження стали базою для розробки нових технологій з метою інтенсифікації гальванічних процесів та заміни ціанистих електролітів на кисл.

Розроблені 2 типи нітратних електролітів сріблення: 1) розбавлені ($\text{C}_{\text{AgNO}_3} \leq 6\text{ г/дм}^3$), які містять добавки похідних тіосечовини, для нанесення тонких блискучих покриттів на мідь і її сплави (А.с. СРСР №603709); 2) більш концентровані ($\text{C}_{\text{AgNO}_3} = 20 \dots 200\text{ г/дм}^3$), швидкісні, які містять метіонін чи тирозин (А.с. № 4611158) - для сріблення металів, що пасивуються, і для нарощування товстих шарів срібла. Вивчені властивості електролітів і покриттів: розсіюча здатність, вихід за струмом (В_T), мікротвердість, внутрішні напруження, шорсткість, міцність зчеплення, блиск, корозійна стійкість. На основі аналізу і систематизації існуючих електрохімічних методів розроблений ряд способів кількісного визначення пористості покриттів. Для пари Fe-Ag запропонована методика, побудована на вимірюванні зовнішнього струму $j_{\text{вн}}$ при сталому заданому потенціалі в $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$. Вибрана величина потенціалу обумовлювала відновлення фону з малою швидкістю $j_{\text{к}}$ та інтенсивне анодне розчинення сталі. Для розрахунку пористості використовували формулу:

$$S_{Fe} = (j_{вн} + j_k) / j_a Fe \quad (25)$$

Показано, що при $S_{Fe} \geq 0,13$ % величиною j_k можна знехтувати і розрахувати пористість за спрощеною формулою з похибкою до 10 %. В розроблених нітратних електролітах сріблення величина S_{Fe} складала 1,3...0,05 при товщині покриттів 10...30 мкм.

Розроблений технологічний процес нанесення антифрикційних срібних покриттів на жароміцний сплав ВЖ-102. Запропонований новий спосіб підготовки поверхні сплаву, який включає анодне травлення в сумішах кислот і катодну активацію у фоновому розчині HNO_3 (А.с. СРСР №1518415). Для забезпечення міцного зчеплення та запобігання утворенню порошкоподібного срібла при нарощуванні товстих - до 250 мкм - покриттів розроблений імпульсний режим електролізу при шпаруватості $Q=20...100$. Середня швидкість сріблення досягала 80 мкм/год.

Нова технологія дозволяє збільшити швидкість процесу в 2-3 рази, замінити токсичні ціанвмісні електроліти на нітратні, зменшити кількість підготовчих операцій і стічних вод, виключити пасивацію анодів, економити срібло і електроенергію.

Розроблені нітратні електроліти міднення, що вміщують ПАР, - для швидкісного осадження міді і для міднення сталі. Електроліти міднення сталі відрізняються підвищеним значенням рН (рН 2...2,5) і наявністю добавок оксоаніонів - пасиваторів. Електроліти для швидкісного нарощування міді мають рН 1-2 та вміщують добавки хлоридів. Вивчення корозії міді і кінетики побічного процесу відновлення іонів NO_3^- показало, що обидва ці процеси значно прискорюються в мідьвмісних розчинах у порівнянні з фоновими розчинами $NaNO_3 + HNO_3$ (Рис.6). Це пов'язано з реакцією диспропорціювання і каталітичною дією одновалентних іонів міді. Вплив корозії на вихід міді за струмом виявляється лише в підкислених електролітах при малих густинах струму j_k . При високих j_k корозія невідчутна, але виникає прискорюючий вплив реакції розряду іонів міді на відновлення NO_3^- - іонів (ефект екзальтації). Через це залежність V_T від j_k проходить через максимум. Вибрані добавки ПАР і хлорид-іонів уповільнюють побічний процес і усувають негативні наслідки його. Одержувані мідні покриття характеризуються підвищеною пластичністю; інші властивості знаходяться на рівні покриттів, осаджених із сульфатних розчинів. Запропонований спосіб кількісної оцінки дендритоутворення і досліджений вплив добавок і режиму електролізу на цей процес. Максимальна швидкість осадження міді у відсутності нагріву і перемішування розчину досягає 14 мкм/хв (А.с. №1006547).

Розроблений технологічний процес електроформування мідних деталей на алюмінієвих формах. Товщина осадженої міді складала 3 мм. Використання нітратного електроліту міднення дозволило скоротити тривалість осадження до $\tau = 45$ год (160 год в стандартному сульфатному розчині) в умовах стаціонарного електролізу, до $\tau = 31$ год в режимі біполярного імпульсного струму.

Управління морфологією мідних осадів і зчепленням їх з основою за допомогою ПАР і нестаціонарного електролізу дозволило розробити технологію електроосадження капілярно-пористих покриттів на теплообмінні поверхні з метою інтенсифікації процесів тепло- і масообміну (Пат. СРСР № 1822391).

Запропонований спрощений спосіб підготовки алюмінію перед срібленням і мідненням, особливістю якого є нанесення тонкого контактного осаду заліза із розчину, який містить FeCl_3 , FeCl_2 , HCl і добавки ПАР. Плівка заліза запобігає КО алюмінію з металом-покриттям і утворенню оксидів алюмінію, які перешкоджають зчепленню. В основі методу лежить ефект самопасивації заліза в нітратних електролітах сріблення і міднення.

Подібний ефект використаний з метою розробки електроліту для видалення мідних покриттів із поверхні сталі. Основними компонентами електроліту є $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, KBrO_3 і HNO_3 . Іони Fe^{3+} і BrO_3^- правлять за пасиватори, Fe^{3+} забезпечує також безструмове розчинення міді, HNO_3 усуває пасивацію міді. Швидкість розчинення сталльної основи виявляється меншою, а мідного покриття - більшою, ніж в стандартному хромово-кислому розчині для зняття мідних покриттів. Ще більша швидкість видалення бракованих мідних покриттів j_{Cu} досягається при їх електрохімічному розчиненні: $j_{\text{Cu}} \approx 260$ мкм/год при зовнішньому струмі $j_a = 20$ А/дм². В ході анодного зняття покриття зі сталльної основи потенціал електрода зміщується в позитивну сторону, наближаючись до потенціалу запасивованої сталі - порядку 0,7...0,8 В. Потім спостерігається різкий стрибок потенціалу в зону, де анодною реакцією є виділення кисню, що і є сигналом закінчення процесу. Одночасно із процесом електрохімічного зняття зі сталі мідного покриття відбувається осадження міді на катоді, що збільшує термін служби електроліту і дозволяє утилізувати мідь. Анодний захист металу M_1 при розчиненні з його поверхні катодного покриття M_2 перешкоджає не тільки розтравлюванню M_1 , але і контактному осадженню M_2 , що перейшов у розчин.

В умовах електроосадження катодних покриттів спосіб електрохімічного захисту від контактного обміну має деякі обмеження. Катодний захист може бути реалізований або при невеликій різниці рівноважних потенціалів, або при малій концентрації іонів металу-покриття. Анодний за-

хист при тривалому електролізі може привести до зростання товщини пасивної плівки до такої міри, що вона стає перешкодою для міцного зчеплення. Як більш ефективний спосіб подавлення КО в роботі запропоноване чергування катодного і анодного захисту M_1 за допомогою імпульсного біполярного чи уніполярного струму. Амплітуда катодного струму має забезпечити досягнення потенціалу катодного захисту M_1 . Тривалість катодного імпульсу обмежується перехідним часом, щоб виключити появу пухкого осаду M_2 в умовах граничного струму. В анодний період чи в період паузи відбувається анодна або хімічна пасивація металу-основи. Тривалість цього періоду підбирається так, щоб відбулося вирівнювання концентрації $M_2^{Z_2}$ в приелектродному шарі, але щоб суттєво не збільшилася товщина оксидної плівки. Перехід від катодного до анодного захисту і назад повинен відбуватися досить швидко, щоб уникнути розчинення M_1 в перехідні моменти.

Запропонований метод реалізовано в нітратних і пірофосфатних електролітах міднення. Знайдені потенціали катодного захисту сталі в цих електролітах і підібрані параметри імпульсного струму. В нітратних електролітах рекомендована амплітудна катодна густина струму, що дорівнює 50...200 А/дм², частота імпульсного струму 10...1000 гц, шпаруватість 3...11. Електроліти мають $pH \geq 1,4$, містять оксоаніони і катіони Fe^{3+} . Знайдені режими нестационарного електролізу, які не тільки ліквідують КО і забезпечують міцне зчеплення міді зі сталлю, але в 2...3 рази підвищують швидкість осадження (в порівнянні з постійним струмом) і розсіювальну здатність електролізу.

В пірофосфатних електролітах, що не містять ПАР, інтенсивний КО пари Fe-Cu спостерігається при підвищених температурах у присутності депасиваторів мідного аноду. Такі електроліти є порівняно швидкісними, але вимагають нанесення підшару із розбавлених по міді розчинів. Запропонований спосіб електрохімічного захисту сталі від КО дозволяє в одну стадію осаджувати напівблискучі міцно зчеплені зі сталлю мідні покриття при густині струму до 4 А/дм², що в 2 рази вище, ніж в умовах постійного струму. Розроблений нестационарний режим електролізу являє собою повторення періодів, які складаються з тривалого катодного, короткого анодного імпульсу і паузи.

Висновки

1. На основі теоретичних та експериментальних досліджень механізму і кінетики КО та пасивації металів в ході КО розвинута електрохімічна теорія КО та створені принципи управління цим процесом в гальванотехніці. З урахуванням природи сповільненої стадії розроблена математична модель, яка відображує змінювання параметрів КО в міру заповнення поверхні металу, що розчиняється, контактним осадом, а також дозволяє розрахувати максимальний струм КО та інші параметри в точці максимуму. Установлені умови прийнятності поляризаційних діаграм для дослідження та управління процесами КО. Правомірність теоретичних моделей перевірена на прикладах пар Fe-Cu, Cu-Ag, Fe-Ag в кислих розчинах.

2. Розроблений метод ізоповірневої концентраційної вольтамперометрії стосовно до реакцій електровідновлення іонів металу чи водню при значному відхиленні потенціалу від рівноважного. Метод використаний для розмежування електрохімічної, дифузійної і омичної складових поляризації, а також для визначення кінетичних параметрів процесів розряду-іонізації металу.

3. Запропонований метод уповільнення контактного обміну металів в процесах електроосадження, який поєднує катодний захист металу-основи і введення ПАР, що гальмують часткові реакції КО і корозію металів. Метод перевірений на прикладі пари Cu-Ag в нітратному електроліті. Показано, що сповільненою стадією цього процесу є дифузія іонів срібла до поверхні електрода. Знайдені ПАР, які дозволяють формувати гладкі блискучі срібні покриття в умовах граничного струму і спричиняють появу процесу хімічного сріблення (паралельно контактному) за рахунок окислення самої добавки.

4. Проаналізовані, узагальнені і розвинуті електрохімічні методи кількісної оцінки пористості металічних покриттів. Запропоновані і використані нові методики визначення пористості покриттів міді і срібла на сталі, срібла на міді, побудовані на вимірюваннях швидкостей електрохімічних реакцій при заданому потенціалі, який є анодним відносно металу-основи і катодним відносно металу-покриття.

5. Запропонований метод запобігання контактному обміну шляхом анодної пасивації металу-основи в процесі катодного осадження на нього металу-покриття. Показано, що для реалізації подібних процесів необхідно, щоб інтервал потенціалів пасивного стану металу-основи хоча б частково збігався з інтервалом потенціалів осадження металу-покриття. Метод проілюстрований на прикладі пари срібло-сталь в нітратних електролітах.

6. Доказана можливість самопасивації металів при деполяризуючій дії катіонів більш благородних металів, присутніх в електроліті. Вперше встановлено, що особливістю механізму пасивуючої дії таких катіонів є нестационарний дифузійний режим їх відновлення в момент занурення кородуючого металу в розчин. Виникнення високого початкового катодного струму, обмеженого струмом обміну металу-добавки, обумовлює досягнення критичного струму пасивації кородуючого металу.

7. Установлений синергізм пасивуючої дії катіонів електропозитивних металів в поєднанні з органічними інгібіторами чи окислювачами типу оксоаніонів. Ефект використаний для розробки способу подавлення контактного обміну пари мідь-сталь в процесі міднення в нітратних електролітах. Доказана перспективність знайденого ефекту для захисту металів від корозії.

8. Виявлена аномально висока гранична швидкість осадження міді з нітратних електролітів в порівнянні з сульфатними. Виявлені такі дві основні причини цього ефекту:

- утворення однозарядних комплексних катіонів міді з нітрат- і нітрит-іонами, які обумовлюють підвищення граничного катодного струму за рахунок міграційного масопереносу;

- екзальтаційний ефект, пов'язаний з наявністю побічної реакції відновлення азотовмісних компонентів електроліту; одержані рівняння, які дозволяють оцінити вклад ефекту екзальтації граничного струму при різних механізмах відновлення нітрат-іонів.

9. Запропонований і перевірений новий спосіб подавлення контактного обміну металів в гальванотехніці, що являє собою чергування катодного і анодного захисту металів за допомогою нестационарного електролізу, а саме уні- чи біполярного імпульсного струму.

10. На основі розвинених теоретичних уявлень розроблені такі технологічні процеси:

- безпосереднє сріблення сталі в потенціостатичному режимі, в гальваностатичному режимі, а також сріблення сталі методом внутрішнього електролізу з використанням мідних анодів;

- швидкісне нарощування срібних покриттів на жароміцний сплав ВЖ-102 в режимі імпульсного струму;

- контактне і електрохімічне сріблення міді з нітратних електролітів, які містять ПАР;

- безпосереднє міднення сталі з нітратних електролітів, які містять ПАР і окислювачі типу оксоаніонів;

швидкісне нарощування мідних покриттів в режимі постійного струму і біполярного імпульсного струму; електроформування мідних деталей на алюмінієвих формах;

- сріблення і міднення алюмінію з використанням підшару заліза;
- безпосереднє міднення сталі із нітратних і пірофосфатних електролітів уні- і біполярним імпульсним струмом з чергуванням катодного і анодного захисту сталі від розчинення;
- хімічне і анодне зняття мідних покриттів зі сталі в нетоксичних електролітах, які не містять сполук хрому і органічних речовин.

11. Вивчені властивості розроблених нітратних електролітів, фізико-механічні та корозійні властивості срібних і мідних покриттів. Досягнуте підвищення швидкості процесів, розсіювальної здатності електролітів, пластичності покриттів, зниження дендритоутворення.

Розроблені технологічні процеси сріблення і міднення впроваджені в промислове виробництво.

Основні положення дисертаційної роботи відображені в 111 публікаціях, головними з яких є такі:

1. Антропов Л.И., Донченко М.И. Контактный обмен (цементация) металлов //Коррозия и защита от коррозии: [Сб.]. Т.2. Итоги науки /ВИНИТИ АН СССР. - М., 1973. - С.113-170.

2. Антропов Л.И., Донченко М.И. О контактном выделении металлов //Журн. прикл. химии. - 1972. - Т.45, N2. - С.291-294.

3. Антропов Л.И., Донченко М.И. Исследование кинетики контактного выделения меди на железе из кислых сульфатных растворов //Журн. прикл. химии.- 1972. - Т.45, N2. - С.275-279.

4. Антропов Л.И., Донченко М.И. О влиянии поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов в стационарном режиме электроосаждения //Защита металлов. - 1975. - Т.11, N5. - С.577-584.

5. Антропов Л.И., Донченко М.И. О влиянии поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов при нестационарном режиме электролиза //Защита металлов. - 1976. - Т.12, N1. - С.31-34.

6. Антропов Л.И., Донченко М.И., Срибный Л.Е. Анализ катодных поляризационных кривых разряда ионов металла или водорода при наличии концентрационной и омической поляризации //Электрохимия.- 1976. - Т.12, N7. - С.1038-1042.

7. Антропов Л.И., Донченко М.И., Срибный Л.Е. Применение метода изоповерхностной концентрационной вольтамперометрии для изучения быстрых реакций разряда ионов металла или водорода //Электрохимия.- 1976. - Т.12, N9. - С.1347-1351.

8. Антропов Л.И., Донченко М.И., Саенко Т.В. Растворение меди в разбавленной азотной кислоте //Защита металлов. - 1978. - Т.14, №6. - С.657-662.

9. Донченко М.И., Саенко Т.В. Ингибирование коррозии меди диметилглицином в разбавленной азотной кислоте //Защита металлов. - 1979. - Т.15, №1. - С.96-100.

10. Антропов Л.И., Срибный Л.Е., Донченко М.И. Исследование процесса электроосаждения меди из сернокислых растворов. I. Применение метода изоповерхностной концентрационной вольтамперометрии к изучению разряда ионов меди //Электрохимия.-1977.- Т.13, №6. - С.788-793.

11. Антропов Л.И., Срибный Л.Е., Донченко М.И. Исследование процесса электроосаждения меди из сернокислых растворов. I. Определение некоторых параметров разряда ионов меди //Электрохимия.- 1977. - Т.13, №9. - С.1349-1354.

12. Антропов Л.И., Донченко М.И. О пассивации металла при контактном обмене и возможности практического использования этого процесса //Защита металлов.- 1980. - Т.16, №6. - С.692-698.

13. Донченко М.И., Срибная С.Г., Железняк Ю.Ю. Замедление коррозии железа в азотной кислоте органическими и неорганическими добавками //Защита металлов.- 1981. - Т.17, №2. - С.156-162.

14. Антропов Л.И., Донченко М.И., Срибная О.Г. Контактный обмен в системе Fe-AgNO₃, HNO₃ и способы его замедления //Журн. прикл. химии. - 1981. - Т.54, №11. - С.2462-2468.

15. Антропов Л.И., Донченко М.И., Мотронюк Т.И. Механизм коррозии меди в нитратных электролитах меднения //Защита металлов.- 1984. - Т.20, №1. - С.32-38.

16. Донченко М.И., Шутько А.П., Коротченко В.С., Волошина В.С. Определение основных параметров процесса регенерации меди из отработанных сернокислых электролитов меднения //Укр. хим. журн. - 1988. - Т.54, №5. - С.500-504.

17. Донченко М.И., Колотыркин И.Я., Срибная О.Г., Антропов Л.И. Пассивация стали ионами серебра //Электрохимия. - 1987. - Т.23, №10. - С.1315-1322.

18. Мотронюк Т.И., Копанецкая Т.Л., Донченко М.И., Антропов Л.И. Выход меди по току и свойства покрытий при меднении в нитратных электролитах //Журн. прикл. химии. - 1988. - Т.61, №3. - С.503-507.

19. Донченко М.И., Мотронюк Т.И., Срибная О.Г., Хирх-Ялан И.Ф. Самопассивация стали в кислых растворах в присутствии окислителей //Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технологии.- 1988. - Т.31, №4. - С.80-84.

20. Донченко М.И., Пахалюк А.П., Мотронюк Т.И., Шпак И.Е. Интенсифицированный режим электролитического наращивания толстых слоев меди //Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технологии. - 1988. - Т.31, N7. - С.64-67.

21. Донченко М.И., Мотронюк Т.И., Кушков В.Д. Анодная и химическая пассивация стали в азотнокислых растворах //Защита металлов. - 1989. - Т.25, N3. - С.399-404.

22. Гуревич Ю.Я., Донченко М.И., Мотронюк Т.И., Сокирко А.В., Харкац Ю.И. Влияние побочных процессов на скорость осаждения меди в нитратных электролитах //Электрохимия.-1989.-Т.25, вып.6.- С.784-787.

23. Мотронюк Т.И., Донченко М.И., Антропов Л.И. Электровосстановление катионов металла при наличии побочных катодных реакций //Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технологии.-1989.-Т.32, вып.1.- С.66-69.

24. Донченко М.И., Срибная О.Г., Игнатенко А.В., Вржосек Г.Г. О значении нестационарного катодного процесса при самопассивации металла //Защита металлов. - 1990. - Т.26, N3. - С.376-381.

25. Донченко М.И., Мотронюк Т.И. Пассивация стали в электролитах меднения, содержащих оксоанионы //Защита металлов. - 1992. - Т.28, N2. - С.238-241.

26. Донченко М.И., Кондратьев В.Е., Мотронюк Т.И., Срибная О.Г. Подавление контактного обмена металлов //Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технологии. - 1992. - Т.35, N6. - С.113-114.

27. Александровский А.Н., Донченко М.И., Бондаренко Л.И. Особенности катодного осаждения капиллярно-пористых покрытий из сернокислотного электролита меднения с добавкой ПАВ //Хим. и нефтехим. машиностроение. - 1990. - N12. - С.31-32.

28. Александровский А.Н., Донченко М.И., Бондаренко Л.И., Клишкин Г.В. Электроосаждение капиллярно-пористых покрытий //Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технологии. - 1993. - Т.36, N1. - С.77-80.

29. Донченко М.И., Срибная О.Г., Маркосян Г.Н. Особенности метода внутреннего электролиза при нанесении покрытий на пассивирующиеся металлы //Электрохимия. - 1995. - Т.31, N1. - С.143-148.

30. Donchenko M.I., Redko R.M., Motronyuk T.I. Metal Extraction from Galvanic Manufacture Sewage by Cementation and Electrodeposition Methods //Proc. Electrochem. Soc. - 1994. - P.65-74.

31. Донченко М.И., Редько Р.М., Мотронюк Т.И., Пацкова Т.В. Извлечение меди из промывных вод гальванического производства //Гальванотехника и обработка поверхности. - 1994. - Т.3, N3. - С.45-50.

32. Донченко М.И., Мотронюк Т.И., Срибная О.Г. Катодная и анодная защита металлов от коррозии в гальванических процессах //Защита металлов. - 1977. - Т.33, N 1. - С.3-7.

33. Донченко М.И. Пассивация стали как способ подавления контактного обмена при получении электролитических покрытий // Защита металлов. - 1986. - Т.22, N 3. - с.460-463.

34. Донченко М.И. Особенности процессов коррозии с металлической деполяризацией // Проблемы корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів: [Зб.]. Вид-во ФМІ ім.Г.В.Карпенко - Львів, 1996. - с.75-77.

35. Донченко М.И. Осаждение серебра из нитратных электролитов на медь и железо // Окислительно-восстановительные и адсорбционные процессы на поверхности твердых металлов: [Межвуз. сб.]. - Ижевск: Изд-во Удмуртского гос. ун-та, 1980 - вып.2. - с.210-219.

36. Донченко М.И. Влияние ДМТМ на кинетику контактного осаждения меди на железо // Реферативная информация о научн. иссл. работах в вузах УССР. - Киев, 1976. - вып. 17. - с.58-59.

37. Донченко М.И. Ионы электроположительных металлов - пассивирующие ингибиторы коррозии // Применение ингибиторов коррозии в народном хозяйстве: [Сб.]. - Челябинск: Изд-во Урал НИТИ, 1983. - с.8-10.

38. А.с. 461158 СССР. Электролит серебрения. /Л.И.Антропов, М.И.Донченко. - Оpubл. 25.02.75, Бюл. N7.

39. А.с. 603709 СССР. Электролит серебрения. /Л.И.Антропов, М.И.Донченко, Т.В.Саенко. - Оpubл. 25.04.78, Бюл. N15.

40. А.с. 796250 СССР. Способ электролитического осаждения серебра на металлические изделия. /Л.И.Антропов, М.И.Донченко, О.Г.Срибная. - Оpubл. 15.01.81, Бюл. N2.

41. А.с. 1006547 СССР. Электролит меднения. /М.И.Донченко, З.В.Соловей, Л.И.Антропов, Т.И.Мотронюк. - Оpubл. 23.03.83, Бюл. N11.

42. А.с. 1303632 СССР. Электролит меднения стали. /Л.И.Антропов, М.И.Донченко, Т.И.Мотронюк, З.В.Соловей, Н.Ю.Михацкий. - Оpubл. 15.04.87, Бюл. N14.

43. А.с. 1518415 (СССР). Способ подготовки поверхности жаропрочной стали. /Л.И.Антропов, М.И.Донченко, О.Г.Срибная и др. - Оpubл. 30.10.89, Бюл. N40.

44. Патент 1822391 СССР. Валок к валковым машинам для переработки полимерных материалов. /А.А.Александровский, Е.В.Климкин, М.И.Донченко и др. - Оpubл. 15.06.93, Бюл. N22.

Основні положення опублікованих робіт, постановка завдань, основні висновки належать автору дисертації. Автору належать ідеї створення електрохімічних способів захисту металів від контактного обміну, теоретичні уявлення про механізм пасивуючої дії катіонів металів.

Аннотация.

Донченко М.И. Проблема контактного обмена металлов в гальванотехнике. Рукопись диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.03 - техническая электрохимия, Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев, 1997.

Защищается 37 научных работ и 7 авторских свидетельств, которые отражают теоретические и экспериментальные исследования процессов контактного обмена (КО) и пассивации металлов, влияния ПАВ и внешней поляризации на эти процессы. С учетом природы замедленной стадии предложены и экспериментально проверены математические модели, которые позволяют рассчитывать параметры процесса КО с помощью электрохимических характеристик металлов-участников реакции. Разработаны новые способы подавления КО в процессах электроосаждения и растворения гальванических покрытий, которые используют принципы катодной и анодной защиты металлов; показаны пути целенаправленной химической или электрохимической пассивации металлов для предотвращения КО. На основе новых способов подавления КО разработаны и внедрены в промышленное производство технологические процессы серебрения медных сплавов, стали и алюминия, меднения стали и алюминия из кислых электролитов.

Summary

Donchenko M.I. Cementation problem in galvanotechnics. Manuscript of a thesis for scientific degree of a doctor of technical sciences, speciality 05.17.03 - Technical electrochemistry. National Technical University of Ukraine "KPI", Kyiv, 1997.

To be defended are 37 scientific works and 7 author's certificates. They reflect theoretical and experimental research into cementation and passivation processes, the effects of surfactants and external polarization on these processes. Taking into consideration the nature of a limiting stage, mathematical models that allow calculation of cementation parameters using electrochemical characteristics of metals taking part in the reaction has been proposed and experimentally verified. On the basis of cathodic and anodic protection principles, new methods for suppression of cementation occurring during the processes of electrodeposition and dissolution of galvanic coating were determined; approaches purposeful chemical or electrochemical metal passivation for prevention of cementation were shown. On the basis of the new cementation suppression methods worked out and commercially implemented were the technological processes of silver plating on copper alloys, steel, aluminium and copper plating on steel, aluminium using acid electrolytes.

Ключові слова: контактний обмін, нітратні електроліти, пасивація металів, нестационарний електроліз, міднення, сріблення, оксоаніони, інгібітори, поверхнево-активні речовини.

Handwritten text at the top of the page, possibly a name or title, which is mostly illegible due to fading and blurring.

436098

AB 37.678

AB 37.678