

Ермоленко И. Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ Fe (III)

Методом линейной вольтамперометрии изучены особенности катодного восстановления железа из электролитов на основе Fe^{3+} . Показано, что в ходе катодной реакции происходит одновременный разряд ионов Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$ и FeO^+ , причем соотношение их концентраций определяется степенью гидролиза железа и рН раствора. Установлены кинетические закономерности катодной реакции, определены характеристические параметры отдельных стадий и предложен механизм процесса восстановления Fe^{3+} .

Ключевые слова: адсорбция, гидролиз, железо, кинетика, катодное восстановление, механизм процесса, электролит.

1. Введение

Одним из аспектов эксплуатации машин, узлов и агрегатов сельскохозяйственной, военной, авиационной и космической техники является их длительное использование в условиях агрессивных сред и повышенных температур. Такой режим эксплуатации является причиной преждевременного износа деталей вследствие коррозионных процессов и механических повреждений. Наиболее оптимальным вариантом восстановления и защиты поверхностей деталей таких устройств уже долгое время остается нанесение функциональных металлических покрытий. Поскольку электрохимическое осаждение покрытий отличается сравнительной простотой, доступностью контроля и автоматизации процесса, а также широкими возможностями варьирования свойств получаемых покрытий, такой метод можно считать наиболее удобным и экономически выгодным. В последнее время внимание исследователей вполне заслуженно привлекают покрытия двойными и тройными сплавами железа с молибденом и вольфрамом.

Несмотря на множество проводимых исследований в этом направлении, актуальными и перспективными остаются научно-технические разработки для создания новых и усовершенствования существующих технологий получения электролитических покрытий на основе железа, которые предусматривают определение особенностей катодного восстановления железа, как основного компонента сплава.

2. Анализ исследований публикаций и постановка проблемы

Сочетание ценных качеств индивидуальных металлов в сплаве дает возможность придавать поверхности деталей разнообразные физико-химические и механические свойства, такие как высокая износостойкость, твердость и коррозионная стойкость [1, 2]. Следует отметить, что комплекс физико-химических свойств, присущих сплавовообразующим компонентам [3, 4], с одной стороны, позволяет получать покрытия с уникальными функциональными характеристиками, а с другой — определяет довольно сложное, кардинально различающееся их поведение в водных растворах, что создает некоторые сложности

при разработке электролитов. Основная часть применяемых в промышленности электролитов разработана на основе железа (II) [5, 6]. Это является причиной их нестабильности вследствие окисления Fe^{2+} кислородом воздуха до Fe^{3+} с последующим образованием взвеси $Fe(OH)_3$. Кроме того, высокая склонность ионов железа (III) к гидролизу усложняет интерпретацию получаемых экспериментальных данных [7, 8]. Чтобы этого избежать, в основном используются кислые электролиты, рН которых не превышает 2. Однако, такой подход значительно усложняет соосаждение железа с вольфрамом и молибденом, оксометаллаты которых в кислой среде существуют преимущественно в виде изополианионов состава $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ и $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ [9, 10], что существенно снижает скорость восстановления металлов. При таких условиях содержание молибдена и вольфрама в получаемых сплавах, как правило, не превышает 3 масс. % [11]. Для повышения износостойкости деталей предлагается проводить упрочнение электролитических покрытий последующей химико-термической обработкой посредством сульфационирования [12], что, в свою очередь, связано с использованием агрессивных реагентов.

На наш взгляд, решение такого рода проблем возможно путем создания электролита на основе железа (III) с использованием лиганда, позволяющего стабилизировать катион и одновременно повысить рН электролита до уровня, удовлетворяющего условиям диссоциации изополиоксометаллатов.

3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы является определение кинетических закономерностей и механизма восстановления железа (III) — основного компонента сплава.

Достижение поставленной цели возможно путем решения следующих задач:

- определение тенденций в установлении ионных равновесий в растворах на основе Fe^{3+} ;
- изучение особенностей катодного восстановления железа (III) в зависимости от концентрации в электролите и рН раствора;
- определение характеристических параметров отдельных стадий катодной реакции.

4. Методика эксперимента

Изучение кинетических закономерностей катодного процесса проводили на электродах из стали 20 с рабочей площадью $7,8 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2$ в растворе с варьированной концентрацией железа (III) сульфата $0,002 \dots 0,02 \text{ моль/дм}^3$ на фоне $1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$. Кислотность рабочих растворов контролировали рН-метром рН-150 М со стеклянным электродом ЭСЛ-6307. В дальнейшем все потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода. Исследования проводили в стеклянной ячейке по трехэлектродной схеме с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВ-1М1, в качестве вспомогательного применяли платиновый сетчатый электрод. Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8, скорость развертки потенциала варьировали в интервале $2 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1} \text{ В/с}$. Регистрацию выходных параметров осуществляли по специально разработанной программе «Поляризация» на ЭВМ. Обработку результатов проводили по известному [13] алгоритму.

5. Результаты исследований катодного восстановления железа (III) и их обсуждение

Склонность железа к гидролизу определяет достаточно сложное поведение системы $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}$ [14], которое существенно зависит от рН раствора и исходной концентрации ионов Fe^{3+} . Как видно из концентрационно-логарифмической диаграммы (рис. 1) при рН $2,2 \dots 3,3$ в водном растворе преобладают ионы Fe^{3+} и FeOH^{2+} .

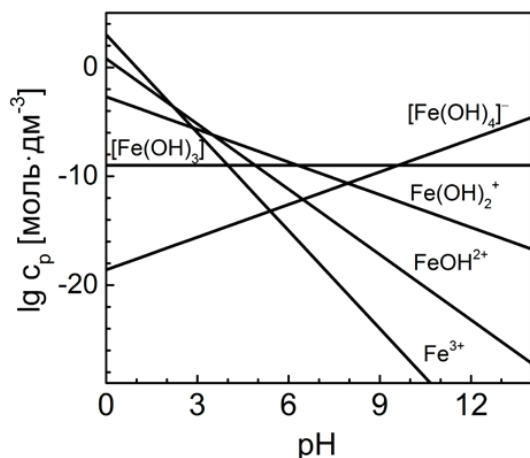


Рис. 1. Концентрационно-логарифмическая диаграмма гетерогенной системы $\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}$

Исходя из расчета констант гидролиза, установлено, что при исходной концентрации (c^0) Fe^{3+} $0,04 \text{ моль/дм}^3$ истинное содержание FeOH^{2+} составляет 40 %. Естественно, что с уменьшением концентрации сульфата железа (III) степень гидролиза увеличивается, и, соответственно, растет содержание ионов FeOH^{2+} (табл. 1). При этом следует учесть, что с увеличением содержания в растворе FeOH^{2+} возрастает вероятность протекания реакций:

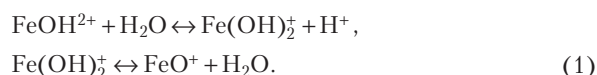


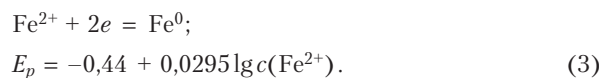
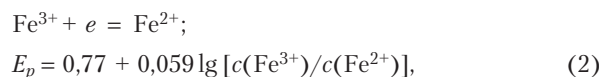
Таблица 1

Зависимость содержания ионных форм железа (III) и рН электролита от исходной концентрации ионов Fe^{3+}

№ электролита	$c^0(\text{Fe}^{3+})$, моль/дм ³	рН электролита	Истинное содержание в растворе, %	
			Fe^{3+}	FeOH^{2+}
1	0,04	2,5	60	40
2	0,02	2,7	44	56
3	0,01	3,3	20	80

Таким образом, катодное восстановление железа будет происходить одновременно из нескольких ионных форм, а вклад каждой из реакций в общий процесс будет определяться начальной концентрацией сульфата железа (III) и рН электролита.

Результаты вольтамперометрических исследований вполне подтверждают рабочую гипотезу. Катодные поляризационные зависимости восстановления железа (III) из раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ варьированной концентрации на фоне $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ (рис. 2) имеют классическую форму с двумя волнами, отражающими стадийность процесса:



При исходной концентрации ионов Fe^{3+} $0,04 \text{ моль/дм}^3$ на поляризационной зависимости в интервале потенциалов $-0,34 \dots -0,60 \text{ В}$ наблюдается рост плотности тока с площадью предельного тока при потенциалах $-0,60 \dots -0,68 \text{ В}$, после чего происходит увеличение скорости процесса, соответствующее активному восстановлению металла, с четко выраженным пиком при потенциале $-0,86 \text{ В}$ (зависимость 1 на рис. 2). Учитывая тот факт, что в электролите № 1 преобладают ионы Fe^{3+} , вклад реакции (2) на первой стадии процесса восстановления будет преобладающим.

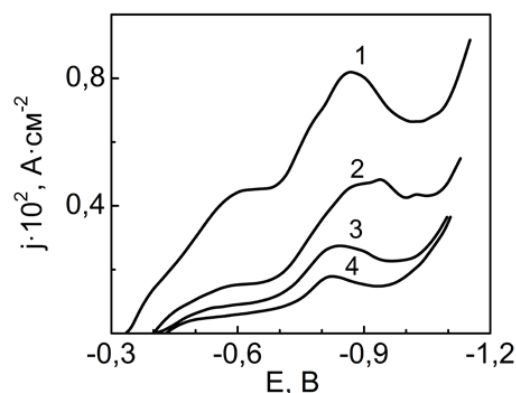
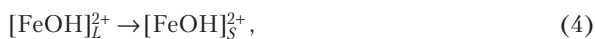


Рис. 2. Вольтамперограммы восстановления железа из раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на фоне $1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$, $c(\text{Fe}^{3+})$, моль/дм³: 0,04 (1); 0,02 (2); 0,01 (3); 0,004 (4). Скорость сканирования s , В/с: $2 \cdot 10^{-2}$

Уменьшение концентрации ионов железа (III) (зависимости 2–4 на рис. 2) вызывает сдвиг потенциала начала волны в катодную область, что характерно для

процессов с диффузионными ограничениями и наличием адсорбции. При этом плотность тока уменьшается в 2,5 раза, а волна становится более пологой, что также свидетельствует об адсорбции реагента и увеличении вклада в общий катодный процесс следующих реакций:



Порядок реакции по ионам Fe^{3+} при потенциалах $-0,54$ В и $-0,78$ В равен 0,55 и 0,50 соответственно, что подтверждает предположение о восстановлении железа из разных ионных форм.

Линеаризация обеих волн поляризационных зависимостей в координатах смешанной кинетики (рис. 3) с угловым коэффициентом больше 59 мВ свидетельствует о необратимости процессов и наличии химической стадии [15].

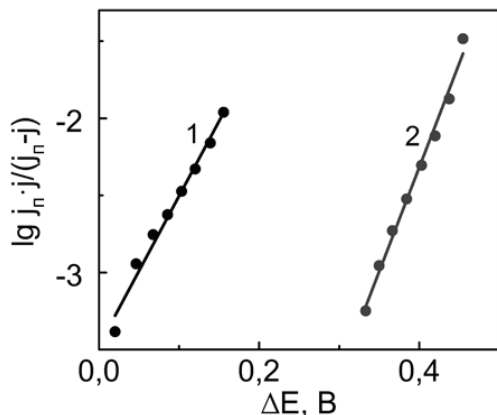


Рис. 3. Тафельские зависимости для первой (1) и второй (2) волн катодной вольтамперограммы в растворе 0,02 моль/дм³ Fe^{3+} , 1 М Na_2SO_4 . Скорость сканирования s , В/с: $2 \cdot 10^{-2}$

С увеличением исходной концентрации ионов Fe^{3+} наблюдается значительное повышение плотности тока в интервале потенциалов $-0,70 \dots -0,92$ В, при которых преимущественно реализуется процесс восстановления железа (III) до железа (II), и на вольтамперограмме появляется четко выраженный пик с небольшим падением плотности тока перед потенциалом выделения водорода. Следует отметить, что в отличие от электролита № 1, в электролитах № 2–4 плотность тока пика второй волны в два раза превышает аналогичный показатель первой. Очевидно, интенсификация катодного процесса связана с разрядом железа одновременно из нескольких ионных форм.

Для обоснования механизма восстановления и стадийности процесса целесообразно использовать алгоритм анализа поляризационных зависимостей, который базируется на определении характеристических параметров электрохимической реакции [13].

Характер зависимости $j_p / \sqrt{s} - s$ (рис. 4, а) свидетельствует о необратимости катодного процесса, причем уменьшение j_p / \sqrt{s} при малых скоростях развертки и зависимость E_p от s указывает на адсорбцию реагента,

что соответствует реакциям (4) и (6). Рассчитанные характеристические критерии реакции восстановления Fe^{3+} в интервале потенциалов $-0,34 \dots -0,60$ В (критерий Семерано $X_S = 0,5$ и концентрационный критерий $X_c = 1$) свидетельствуют о замедленной реакции разряда. Снижение X_S до 0,13 при увеличении скорости сканирования в указанных пределах потенциалов, как и характер зависимости $j_p / c - c$ (рис. 4, б), указывают на последующую каталитическую химическую стадию.

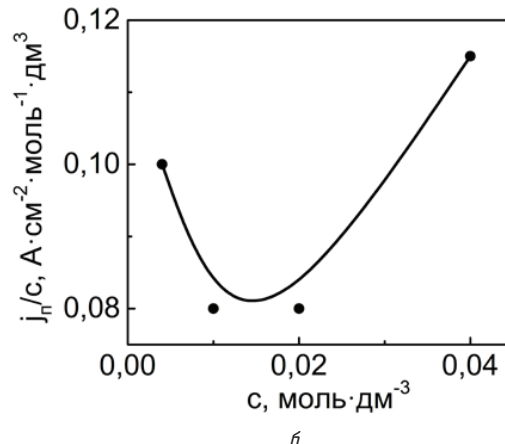
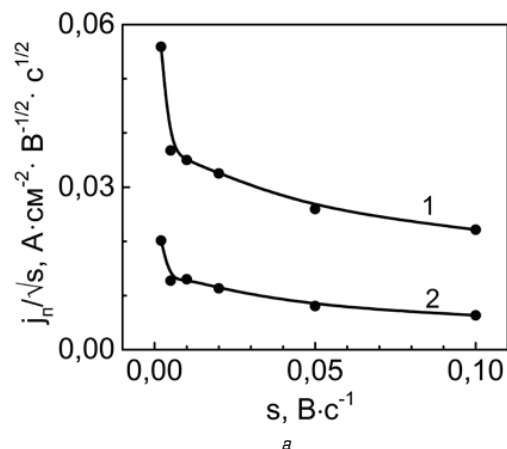


Рис. 4. Зависимости характеристических критериев первой волны катодного восстановления железа: а — j_p / \sqrt{s} от скорости развертки потенциала в растворе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ на фоне 1 М Na_2SO_4 , c (Fe^{3+}), моль/дм³: 0,04 (1); 0,02 (2); б — j_p / c от концентрации ионов Fe^{3+} на фоне 1 М Na_2SO_4 при $s = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с

Ход зависимости $E_p - \lg s$ отражает вклад последующей химической реакции, а линеаризация зависимостей при увеличении скорости развертки (0,02...0,1 В/с) свидетельствует об адсорбции ее продуктов на поверхности электрода (рис 5, а). Следует добавить, что линейный характер $E_p - \lg s$ для второй волны вольтамперограммы (рис. 5, б) подтверждает наличие на поверхности электрода адсорбированных частиц.

В то же время, синусоидальный характер зависимости E_p первой волны от $\lg s$ (рис. 5, а), во-первых, подтверждает каталитический характер последующей химической реакции; во-вторых, может указывать на протекание электрохимической реакции одновременно по нескольким механизмам, что вполне согласуется с предположением о разряде разных форм электродноактивных частиц.

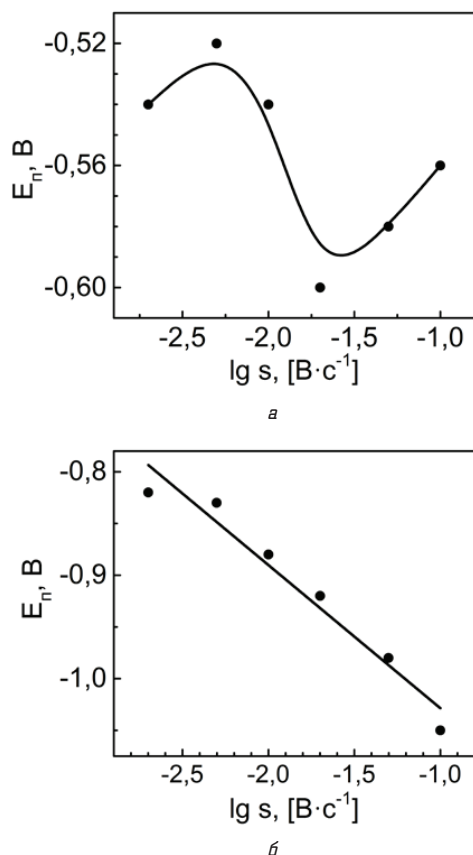


Рис. 5. Зависимость потенциала пика первой (а) и второй (б) волн катодной вольтамперограммы железа от скорости развертки потенциала в растворе на фоне 1 М Na_2SO_4 при концентрации $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,02 моль/дм³

Следовательно, кроме реакций (2, 4–7) первый этап восстановления включает стадию:



Величина X_s в интервале потенциалов $-0,70...-0,92$ В равна 0,5, что говорит о замедленной стадии разряда. Уменьшение характеристического критерия j_p/\sqrt{s} второй волны вольтамперограммы катодного восстановления железа при небольших скоростях развертки потенциала и рост параметра j_p/c при снижении $c^0(\text{Fe}^{3+})$ подтверждают присутствие адсорбированных частиц на поверхности электрода. Это дает основания предполагать, что, кроме реакции (2), при потенциалах второй волны $-0,70...-0,92$ В протекает параллельная реакция восстановления адсорбированных на поверхности катода частиц:



в результате чего происходит увеличение плотности тока, как и скорости процесса в целом.

Таким образом, полученные результаты создают предпосылки для управления процессом катодного восстановления железа (III) посредством варьирования концентрации основного компонента в растворе, pH среды, путем введения лиганда, образующего с железом (III) растворимые комплексы и создающего предпосылки для стабилизации кислотности раствора.

6. Выводы

Таким образом, анализ полученных результатов показывает, что:

- соотношение концентраций электродноактивных частиц в растворе, как и pH электролита, определяется исходной концентрацией ионов Fe^{3+} и степенью гидролиза;
- при катодной поляризации происходит одновременный разряд ионов Fe^{3+} , FeOH^{2+} и FeO^+ ;
- электрохимическая реакция восстановления железа (III) лимитируется стадией переноса заряда, определяется адсорбцией ионов FeOH^{2+} на поверхности электрода и химической стадией диссоциации ионов FeOH^+ .

Совокупность полученных результатов является теоретической базой разработки стабильного электролита на основе железа (III) для формирования электролитических покрытий сплавами железа.

Литература

1. Podlaha, E. J. Induced codeposition: III. Molybdenum alloys with nickel, cobalt and iron [Text] / E. J. Podlaha, D. Landolt // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society. — 1997. — Vol. 144, № 5. — P. 1672–1680. doi:10.1149/1.1837658.
2. Сахненко, Н. Д. Ресурсозаощаджувальна технологія відновлення зношених деталей [Текст] / Н. Д. Сахненко, М. В. Вєдь, Г. В. Каракуркчи, І. Ю. Ермоленко, С. І. Зюбанова // Інтегровані технології та енергозбереження. — 2013. — № 2. — С. 9–13.
3. Вєдь, М. В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей [Текст]: монографія / М. В. Вєдь, М. Д. Сахненко. — Харків: НТУ «ХПІ», 2010. — 272 с.
4. Каракуркчи, А. В. Електроосадження двійних і трійних сплавів заліза із цитратних електролітів [Текст] / А. В. Каракуркчи, М. В. Вєдь, Н. Д. Сахненко, С. І. Зюбанова, І. Ю. Ермоленко // Актуальні проблеми теорії і практики електрохімічних процесів. Сборник статей молодих учених. — Саратов, 2014. — Том 1. — С. 133–137.
5. Серебровський, В. І. Електроосадження сплавів залізо-молибден і залізо-вольфрам [Текст] / В. І. Серебровський // Механізація і електрифікація сільського господарства. — 2003. — № 6. — С. 29–30.
6. Ларин, І. В. Влияние параметров начального режима железнения на прочность сцепления электролитического железа с поверхностью восстанавливаемой детали [Электронный ресурс] / И. В. Ларин // Молодежь и наука: Сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. — 2012. — Режим доступа: \www/URL: <http://conf.sfu-kras.ru/sites/mn2012/thesis/s026/s026-009.pdf>. — 18.07.2014.
7. Khoe, G. H. The complexation of iron (III) with sulfate, phosphate, of arsenate ion sodium nitrate medium at 25 °C [Text] / G. H. Khoe, R. G. Robins // J. Chem. Soc. Dalton Trans. — 1988. — № 8. — P. 2015–2021. doi:10.1039/dt9880002015.
8. Francesco Salvatore. Formation constants of FeOH^{2+} , $(\text{FeOH})^{2+}$ and $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ at zero ionic strength [Text] / Francesco Salvatore, Ermanno Vasca // Annali di Chimica. — 1990. — № 80. — P. 515–520.
9. Поп, М. С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты [Текст]: пер. с англ. / М. С. Поп. — Новосибирск: Наука, сиб. отд., 1990. — 232 с.
10. Сахаров, Г. Особенности динамического поведения оксиматных комплексов молибдена (VI) и вольфрама (VI) [Текст] / Г. Сахаров, Н. А. Овчинникова, Ю. А. Буслаев // Доклады АН. — 1995. — Т. 344, № 5. — С. 642–645.
11. Серебровський, В. І. Електроосадження бінарних сплавів на основі заліза для упрочнення деталей машин [Текст] / В. І. Серебровський // Вестник Орловского государственного аграрного университета. — 2009. — Т. 16. — № 1. С. 9–12.

12. Гнездилова, Ю. П. Электроосаждение железо-молибденовых покрытий и их сульфонианирование для упрочнения и восстановления деталей машин [Текст]: дисс. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: 05.16.01 «Металловедение и термическая обработка металлов» / Ю. П. Гнездилова. — Курск, 2008. — 189 с.
13. Гороховская, В. И. Практикум по электрохимическим методам анализа [Текст] / В. И. Гороховская, В. М. Гороховский. — М.: Высшая школа, 1983. — 191 с.
14. Перовошикова, Н. Б. К вопросу о гидролизе ионов железа (III) в водных растворах [Текст] / Н. Б. Перовошикова, В. И. Корнев // Вестник Удмуртского университета: электронный научный журнал. Химия. — 2006. — Вып. 8. — С. 189–198. — Режим доступа: http://vestnik.udsu.ru/2006/2006-08/vuc_06_08_17.pdf. — 18.07.2014.
15. Гейровский, Я. Основы полярографии [Текст]: пер. с чеш. / Я. Гейровский, Я. Кута. — М.: Мир, 1965. — 559 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ КАТОДНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ЗАЛІЗА З ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ Fe³⁺ (III)

Методом лінійної вольтамперометрії вивчені особливості катодного відновлення заліза з електролітів на основі Fe³⁺.

Показано, що в ході катодної реакції відбувається одночасний розряд іонів Fe³⁺, FeOH²⁺ і FeO⁺, причому співвідношення їх концентрацій визначається ступенем гідролізу заліза і рН розчину. Встановлено кінетичні закономірності катодної реакції, визначені характеристичні параметри окремих стадій і запропоновано механізм процесу відновлення Fe³⁺.

Ключові слова: адсорбція, гідроліз, залізо, кінетика, катодне відновлення, механізм процесу, електроліт.

Ермоленко Ірина Юрьевна, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, науково-дослідницька лабораторія, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна, e-mail: kirilesha72@yandex.ru.

Ермоленко Ірина Юрьевна, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, науково-дослідницька лабораторія, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Yermolenko Iryna, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: kirilesha72@yandex.ru

УДК 512.774.46

Слесаренко А. П.,
Журавлєв Ю. В.,
Жиленко В. Б.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ МОДЕЛИРОВАНИЯ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ И ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ С ПОМОЩЬЮ S-ФУНКЦИЙ

Разработана методология моделирования формообразования поверхностей, описываемых весовыми функциями, построенными на базе решений обратных задач дифференциальной геометрии с помощью S-функций. Результаты решений обратных задач дифференциальной геометрии использованы при построении консервативных структур решения задач теплопроводности, точно удовлетворяющих граничным условиям третьего рода. Структура решения учитывает влияние граничных воздействий только в граничном пояске области решения задачи.

Ключевые слова: моделирование тепловых процессов, структура решения, S-функция, формообразование поверхностей.

1. Введение

Исследование, представленные в статье, относятся к области моделирования формообразования поверхностей и тепловых процессов с помощью консервативных структур решения задач теплопроводности.

При решении научно-технических задач, имеющих большое прикладное значение, области исследования тепловых процессов, как правило, имеют сложную форму. Это требует создания новых эффективных методов учета геометрической информации и информации о граничных условиях в методах расчета физических полей.

Поскольку применение классических аналитических методов к решению нелинейных нестационарных задач теплопроводности встречает принципиальные трудности математического характера, особое значение приобретает разработка приближенных аналитических методов, в которых геометрия области и граничные условия учитывались бы точно, а дифференциальное уравнение тепло-

проводности удовлетворялось бы приближенно с привлечением вариационных или проекционных методов.

Задача построения уравнения заданного сложного геометрического объекта («чертежа») является частным случаем более общей задачи, в которой искомая функция в точках этого «чертежа» должна принимать некоторые, вообще говоря, ненулевые значения или удовлетворять заданным условиям для первых и вторых производных, так как вторые производные характеризуют кривизну участков границы. Именно с такого рода задачами чаще всего приходится иметь дело при решении краевых задач, описываемых уравнениями с частными производными.

Температурное поле в исследуемых областях зависит не только от величины и характера распределения внутренних и внешних источников тепла, его теплофизических характеристик, но и от формы границы области.

Актуальность темы состоит в том, что предмет исследования еще не нашел достаточно глубокого концептуального анализа в науке, хотя имеет важное теоретическое