

УДК 621.357

Ф.И. Данилов, В.С. Проценко, Е.А. Васильева, И.В. Сменова

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ Fe–ZrO<sub>2</sub> (+3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

В работе исследованы кинетические закономерности и механизм электроосаждения композиционного покрытия Fe–ZrO<sub>2</sub> (+3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) из метансульфонатного электролита. Показано, что кинетика соосаждения частиц дисперсной фазы подчиняется модели, предложенной Гуглиelmi. Рассчитано значение адсорбционного коэффициента для адсорбции частиц диоксида циркония на поверхности железа. Установлено, что скорость процесса соосаждения частиц ZrO<sub>2</sub> контролируется переходом слабо адсорбированных частиц в прочно адсорбированное состояние.

### **Введение**

Хорошо известно, что совместное осаждение металлопокрытий с дисперсными частицами другой твердой фазы позволяет существенно улучшить различные физико-химические и эксплуатационные свойства образующихся осадков [1–4]. Так, например, было показано [5], что инкорпорация наночастиц ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного 3 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, позволяет существенно

увеличить микротвердость получаемых композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе железа. Управление процессом электроосаждения композиционных покрытий с целью получения осадков с комплексом прогнозируемых свойств невозможно без выяснения основных кинетических закономерностей протекающих на катоде процессов. Поэтому данная работа посвящена установлению особенно-

стей кинетики и механизма электрохимического синтеза покрытия Fe–ZrO<sub>2</sub> (+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 мол.%)) из метансульфонатного электролита.

**Методика эксперимента**

Нанопорошок диоксида циркония, стабилизированного Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 мол.%), который был синтезирован в Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина НАН Украины [6–8]. Предложенная технология позволяет получать практически монодисперсную систему с размером наночастиц ~18 нм.

Методика приготовления метансульфонатного электролита железнения, а также проведения электролиза для получения КЭП детально описана в [5]. Отметим, что электроосаждение проводили в условиях непрерывного перемешивания с помощью магнитной мешалки.

Состав полученных КЭП определяли химическим анализом путем растворения гальваносадка в серной кислоте (1:1) и последующего титрования ионов Fe<sup>2+</sup> в полученном растворе дихроматом калия в присутствии индикатора дифениламинсульфоната.

При пересчете массовой доли диоксида циркония в суспензии и покрытии в объемные доли использовали справочные значения плотности Fe и ZrO<sub>2</sub>, равные 7,87 и 5,68 г/см<sup>3</sup>, соответственно [6]; при вычислении объемных долей включением в осадок небольшого количества оксида иттрия пренебрегали для упрощения расчетов.

**Результаты и их обсуждение**

Из данных, приведенных на рис. 1, вытекает, что содержание дисперсной фазы ZrO<sub>2</sub> (+3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) возрастает как при увеличении плотности тока, так и повышении концентрации суспензии. Возрастающий характер зависимостей, представленных на рис. 1, с выходом на насыщение при высоких концентрациях напоминает по своему виду ленгмюровскую изотерму адсорбции и позволяет предположить, что в данном случае кинетика электроосаждения КЭП может быть описана моделью Н. Гуглиельми (N. Guglielmi) [7].

В основу концепции, разработанной Гуглиельми, положены следующие допущения. Предполагается, что инкорпорация частиц дисперсной фазы в металлическую матрицу, осаждающуюся на катоде, происходит в результате адсорбции частиц на электроде. Для адсорбции частиц принимается уравнение ленгмюровского типа. Предполагается также, что адсорбция осуществляется в две стадии. На первой стадии, называемой по предложению Гуглиельми «слабой» адсорбцией («loose adsorption»), частички дисперсной фазы приближаются к электродной поверхности и закрепляются на ней. Эта адсорбция имеет физическую природу, она обратима, адсорбированные частички в значительной

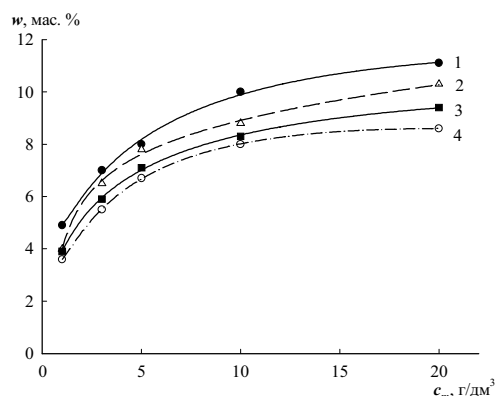


Рис. 1. Зависимость содержания диоксида циркония в композиционном покрытии от его концентрации ZrO<sub>2</sub> (+3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в суспензии при различных плотностях тока, А/дм²: (1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 20. Электролиты содержат 1,25 моль/дм³ Fe(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> (+3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Температура 298 К, рН 1,3

степени остаются покрытыми адсорбированными ионами металла. На второй стадии частички практически полностью теряют свою ионную и сольватную оболочки и более прочно закрепляются на поверхности растущего металла. Эта стадия называется «прочной» адсорбцией («strong adsorption»). «Прочная» адсорбция необратима; она, по определению Гуглиельми, имеет электрохимический характер, поскольку связана с тем, что здесь электрохимически восстанавливаются ионы металла, которые на первой стадии были адсорбированы на поверхности частиц дисперсной фазы. Именно эти, прочно адсорбированные на поверхности металла частицы дисперсной фазы включаются в структуру образующегося КЭП. Основное уравнение кинетической модели Гуглиельми имеет следующий вид [7]:

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{M i_0}{n F \rho_m v_0} e^{(A-B)\eta} \left( \frac{1}{k} + C \right), \quad (1)$$

где C – объемная доля (выраженная в процентах) частичек в суспензии (золе); α – объемная доля частичек в композиционном покрытии; M – атомная масса металла; i<sub>0</sub> – ток обмена процесса осаждения металла; n – число электронов в уравнении электрохимической реакции; F – постоянная Фарадея; ρ<sub>m</sub> – плотность металла; η – перенапряжение электрохимической реакции осаждения металла; A – константа в кинетическом уравнении электрохимической реакции  $i = i_0 e^{A\eta}$ ; k – адсорбционный коэффициент (константа адсорбционного равновесия ленгмюровского типа); B и v<sub>0</sub> – некоторые константы, относящиеся к кинетике процесса включения частиц неметаллической фазы в композиционное покрытие и аналогичные констан-

там  $A$  и  $i_0$  для электрохимического процесса.

В соответствии с уравнением (1) на графике в координатах  $\frac{C}{\alpha} = f(C)$  должна получаться

прямолинейная зависимость, тангенс угла наклона которой равен  $\text{tg}\varphi = \frac{Mi_0}{nF\rho_m v_0} e^{(A-B)\eta}$ , а длина отрезка, отсекаемого при экстраполяции этой прямой до пересечения с осью абсцисс, равно  $\left(-\frac{1}{k}\right)$ . Тестовые зависимости в координатах

$\frac{C}{\alpha} = f(C)$  для исследуемого процесса получения композиционных покрытий Fe–ZrO<sub>2</sub> (стабилизированный 3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) представлены на рис. 2.

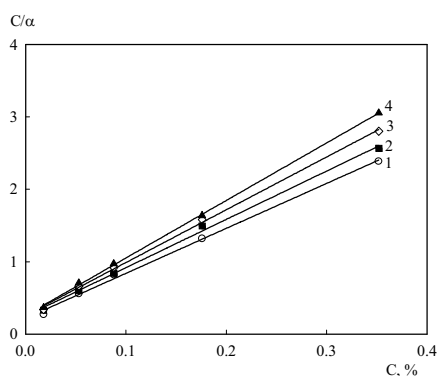


Рис. 2. Зависимости  $\frac{C}{\alpha} = f(C)$  в координатах уравнения

Гуглиельми для электроосаждения композиционного покрытия Fe–ZrO<sub>2</sub> при различных плотностях тока, А/дм<sup>2</sup>: (1) – 5; (2) – 10; (3) – 15; (4) – 20. Электролиты содержат 1,25 моль/дм<sup>3</sup> Fe(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> (+3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Температура 298 К, pH 1,3

Как видно, экспериментальные данные хорошо линеаризуются в координатах уравнения (1) (среднее квадратичное отклонение для линий 1, 2, 3 и 4 на рис.2 составляет 0,997, 0,998, 0,999 и 0,999, соответственно); это подтверждает, что кинетические закономерности электроосаждения КЭП Fe–ZrO<sub>2</sub> (+3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) из метансульфонатного электролита адекватно описываются моделью, предложенной Гуглиельми.

В табл. 1 приведены значения тангенса угла наклона зависимостей  $\frac{C}{\alpha} = f(C)$  и вычисленные по длине отрезка, отсекаемого экстраполированной зависимостью на оси абсцисс, значения адсорбционного коэффициента  $k$ .

Среднее арифметическое значение адсорбционного коэффициента  $k$  составляет 28,60.

Величина  $k$  характеризует интенсивность взаимодействия частиц дисперсной фазы с металлической поверхностью при адсорбции и может быть представлена следующим образом [8]:

$$k = \frac{k_a}{k_d}, \quad (2)$$

где  $k_a$  – коэффициент адсорбции (то есть константа скорости адсорбции);  $k_d$  – коэффициент десорбции (то есть константа скорости десорбции).

Таблица 1

Зависимость тангенса угла наклона зависимостей  $\frac{C}{\alpha} = f(C)$  и вычисленных адсорбционных коэффициентов от плотности тока

Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Тангенс угла наклона	Адсорбционный коэффициент
5	6,206	28,44
10	6,672	26,78
15	7,289	28,20
20	7,941	30,96

Примечание: температура 298 К; pH 1,3; 1,25 моль/дм<sup>3</sup> Fe(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Поскольку  $k \gg 1$ , то это означает, что скорость процесса адсорбции частиц ZrO<sub>2</sub> (+3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на поверхности железа существенно выше, чем скорость их десорбции [8].

Пользуясь найденным значением  $k$ , можно вычислить степень заполнения поверхности частичками дисперсной фазы за счет слабой адсорбции. Для этого необходимо использовать уравнение Ленгмюра, положенное в основу кинетической модели Гуглиельми в следующем виде [7]:

$$\sigma = \frac{kC}{1+kC} (1-\theta), \quad (3)$$

где  $\sigma$  – степень заполнения поверхности за счет слабой адсорбции;  $\theta$  – степень заполнения поверхности за счет сильной адсорбции.

В расчетах принимается [7], что степень заполнения прочно адсорбированными частицами ( $\theta$ ) близка к мольной доле частиц в композиционном покрытии (т.е.  $\theta = \alpha$ ). Результаты вычислений для различных плотностей тока сведены в табл. 2.

Степень заполнения поверхности слабо адсорбированными частицами диоксида циркония существенно выше, чем сильно адсорбированными, и возрастает при повышении концентрации дисперсной фазы в растворе. Отметим, что степень заполнения поверхности электрода слабо адсорбированными частицами в 5–7 раз

меньше, чем их доля, которая в конечном итоге включается в структуру КЭП. Это означает, что процесс инкорпорации частиц ZrO<sub>2</sub> контролируется скоростью перехода слабо адсорбированных частиц в прочно адсорбированное состояние [7–9].

Таблица 2

Вычисленные значения степени заполнения поверхности за счет сильной и слабой адсорбции при различных концентрациях суспензии

C, %	i, А/дм <sup>2</sup>	σ, %	θ, %
0,018	5	31,74	6,66
	10	32,13	5,46
	15	32,18	5,32
	20	32,31	4,92
0,053	5	54,56	9,44
	10	54,95	8,79
	15	55,44	7,99
	20	55,76	7,46
0,088	5	63,87	10,75
	10	64,06	10,49
	15	64,71	9,58
	20	65,09	9,05
0,176	5	72,30	13,34
	10	73,59	11,79
	15	74,13	11,14
	20	74,46	10,75
0,352	5	77,55	14,75
	10	78,47	13,73
	15	79,53	12,57
	20	80,48	11,53

Примечание: температура 298 К; pH 1,3; 1,25 моль/дм<sup>3</sup> Fe(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Для зависимости тангенса угла наклона прямых  $\frac{C}{\alpha} = f(C)$  от катодной плотности тока электроосаждения металла Гуглиельми вывел следующее уравнение [7]:

$$\lg(\operatorname{tg}\varphi) = \lg \frac{M i_0 B/A}{n F \rho_m v_0} + \left(1 - \frac{B}{A}\right) \lg i \quad (4)$$

По тангенсу угла наклона зависимости, построенной по уравнению (4) в координатах  $\lg(\operatorname{tg}\varphi), \lg i$ , может быть найдена величина B/A. Полученная на основе экспериментальных данных билигарифмическая зависимость  $\lg(\operatorname{tg}\varphi), \lg i$  в данном случае не является прямолинейной и может быть условно разделена на два линейных участка – при невысоких плотностях тока (участок I) и при более высоких плотностях тока (участок II) (рис. 3). Отметим, что при построении этого графика использовали значения пар-

циальной плотности тока осаждения железа (вычисленные на основании найденных ранее выходов по току железа [10]), а не суммарную плотность тока, проходящего через электрод.

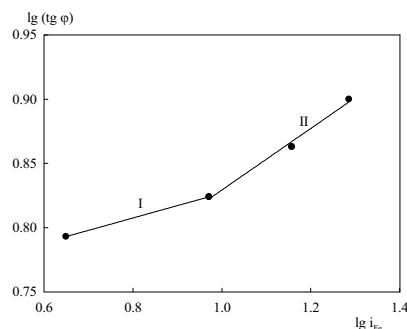


Рис. 3. Зависимость в координатах уравнения (4) для электроосаждения композиционного покрытия Fe–ZrO<sub>2</sub>. Электролиты содержат 1,25 моль/дм<sup>3</sup> Fe(CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> (+3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Температура 298 К, pH 1,3

Тот факт, что зависимость на рис. 3 не является прямолинейной, означает, что величины A и (или) B в формуле (1) несколько изменяются при варьировании плотностью тока (перенапряжением). Принципиально важным является тот результат, что зависимость, представленная на рис. 3, возрастающая (тангенсы углов наклона полученной зависимости на участках I и II равны ~0,10 и ~0,24, соответственно). Тогда, согласно уравнению (4), справедливо соотношение  $\left(1 - \frac{B}{A}\right) > 0$ , и, значит, B < A.

Следует подчеркнуть, что по модели Гуглиельми в фарадеевском процессе осаждения металла одновременно участвуют два типа ионов металла – адсорбированные на поверхности частиц дисперсной фазы и те, которые непосредственно находятся на внешней плоскости Гельмгольца и не адсорбируются на поверхности коллоидных частиц. В соответствии с данными работы [11], соотношение B < A означает, что ионы железа (II), адсорбированные на поверхности частиц диоксида циркония, разряжаются медленнее, чем сольватированные ионы железа (II). Соотношение B < A характерно для систем, у которых значение б снижается при увеличении катодной плотности тока, что хорошо согласуется с приведенными выше экспериментальными данными.

#### Выводы

1. Установлено, что кинетические закономерности электроосаждения композиционного покрытия Fe–ZrO<sub>2</sub> (+3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) из метансульфонатного электролита адекватно описываются моделью Гуглиельми. Рассчитано значение адсорбционного коэффициента для адсорбции

частиц диоксида циркония на поверхности железа, равное 28,60.

2. Показано, что степень заполнения поверхности слабо адсорбированными частицами диоксида циркония существенно выше, чем прочно адсорбированными, и возрастает при повышении концентрации дисперсной фазы в растворе. Доказано, что процесс инкорпорации частичек  $ZrO_2$  контролируется скоростью перехода слабо адсорбированных частиц в прочно адсорбированное состояние.

#### **Благодарность**

Авторы выражают искреннюю благодарность д.ф.-м.н., проф. Константиновой Т.Е. (Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины) за любезно предоставленные образцы стабилизированного нанопорошка диоксида циркония.

#### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. – М.: Химия, 1977. – 272 с.
2. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия, 1983. – 300 с.
3. Целуйкин В.Н. Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства // Физико-химия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. – № 3. – С.287-301.

4. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol.201. – P.371-383.

5. Электроосаждение композиционных покрытий Fe– $ZrO_2$  (+3%  $Y_2O_3$ ) / Ф.И. Данилов, Е.А. Васильева, И.В. Сменова, В.С. Проценко // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 6. – С. ...

6. Lide D.R. Handbook of Chemistry and Physics. – CRC Press, 2003-2004. – P.4-38–4-96.

7. Guglielmi N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths // Journal of the Electrochemical Society. – 1972. – Vol.119. – № 8. – P.1009-1012.

8. Wang S.-C., Wei W.-C. J. Kinetics of electroplating process of nano-sized ceramic particle/Ni composite // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – Vol.78. – P.574-580.

9. Bahadormanesh B., Dolati A. The kinetics of Ni–Co/SiC composite coatings electrodeposition // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol.504. – P.514-518.

10. Электроосаждение железа из сульфатного и метансульфонатного растворов / Васильева Е.А., Гречанюк Л.А., Сменова И.В., Проценко В.С., Данилов Ф.И. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2013. – № 2. – С.118-120.

11. Bersot P., Peca-Mucoz E., Pagetti J. Electrolytic composite Ni-PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol.157. – P.282-289.

Поступила в редакцию 24.09.2013