

2. Седельникова М.Б., Лисеенко Н.В., Горбатенко В.В. Пигменты для окрашивания строительных материалов // Вестник науки Сибири. 2011. № 1. Серия 11. С. 677 – 681.

3. Радченко С. Л., Радченко Ю. С., Орехова С. Е. Получение глазурных покрытий на основе отработанных ванадиевых катализаторов // Стекло и керамика. 2009. №4. С. 29 – 31.

S. L. Radchenko, Yu. S. Radchenko, S. E. Orekhova. Production of glazes based on spent vanadium catalysts // Glass and Ceram. 2009. V. 66. N 3 – 4. P. 144 – 146.

УДК 621.35

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА Fe-Mo ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Лагдан И.В., Зюбанова С.И., Каракуркчи А.В., Ермоленко И.Ю.

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
г. Харьков, Украина*

Развитие многих отраслей промышленности, в том числе машиностроения, невозможно без поиска новых и улучшения уже известных материалов и способов их обработки. Успешное решение этих задач предполагает усовершенствование существующих и развитие новых способов восстановления и укрепления поверхностей деталей машин. В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес исследователей к получению электролитических покрытий сплавами Fe-Mo [1], сочетание индивидуальных свойств компонентов в которых позволяют получать покрытия с повышенными эксплуатационными характеристиками [2]. Вместе с тем, различное поведение железа и молибдена в водных растворах значительно усложняют разработку электролитов. Кислые электролиты на основе железа (II) [3] позволяют нивелировать процесс окисления железа с образованием $Fe(OH)_3$, но при этом затрудняется процесс восстановления оксомолибдатов, для которых в кислой среде характерно существование в виде изополианионов. Содержание молибдена в таких покрытиях не превышает 3 % [4].

Решение проблемы возможно, на наш взгляд, путем создания электролита на основе железа (III), а способность молибдатов к образованию комплексных соединений создает предпосылки для использования комплексных электролитов. Ранее [5] авторами было обосновано использование цитратов в качестве лиганда и определен механизм катодного восстановления железа (III), как основного компонента сплава. Целью данной работы является изучение кинетических закономерностей и

определение механизма соосаждения молибдена с железом в присутствии цитрат-ионов.

Исследования проводили методом линейной вольтамперометрии на электродах из стали марки Ст3 в растворах на фоне 1 моль/дм³ Na₂SO₄. при варьированной концентрации железа (III) сульфата в пределах 0,002...0,02 моль/дм³, цитрат-ионов 0,04...0,08 моль/дм³. Исследования проводили в стеклянной ячейке по трехэлектродной схеме с использованием хлорсеребряного электрода сравнения ЭВ-1М1, в качестве вспомогательного применяли платиновый сетчатый электрод. Кислотность рабочих растворов контролировали рН-метром рН-150 М со стеклянным электродом ЭСЛ-6307. Потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода. Для поляризационных измерений использовали потенциостат ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8. Скорость развертки потенциала варьировали в интервале $2 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$ В/с. Регистрацию выходных параметров осуществляли с помощью программы «Поляризация» на ЭВМ.

Сравнительный анализ вольтамперограмм в системах Fe³⁺ – Cit³⁻ – MoO₄²⁻ и Fe³⁺ – Cit³⁻ показывает (рис. 1), что при введении в электролит оксомолибдата для соосаждения железа (III) с молибденом осаждение сплава происходит с деполяризацией.

Повышение содержания молибдат-ионов в электролите до концентрации, при которой соотношение компонентов в растворе соответствует Fe³⁺ : Cit³⁻ : MoO₄²⁻ = 1 : 1,5 : 0,3, наблюдается увеличение плотности тока пика, что свидетельствует об интенсификации процесса, дальнейшее повышение концентрации молибдатов нецелесообразно, поскольку плотность тока пика при этом снижается. Это объясняется тем, что при излишке молибдат-ионов и рН 3,3 происходит образование димерных форм молибдат-анионов HMo₂O₇⁻ [6] и истинная концентрация мономолибдатов, принимающих участие в формировании гетероядерных комплексов [FeHCitMoO₄]²⁻, из которых молибден соосаждается в сплав [7], уменьшается.

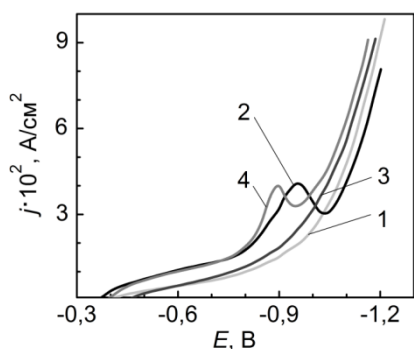


Рисунок 1 – Катодные поляризационные зависимости на стальном электроде в растворе на фоне 1 моль/дм³ (1) при концентрациях компонентов, моль/дм³:

2 – 0,03 Cit³⁻, 0,02 Fe³⁺;

3 – 0,03 Cit³⁻, 0,006 MoO₄²⁻;

4 – 0,03 Cit³⁻, 0,02 Fe³⁺, 0,006 MoO₄²⁻.

Скорость развертки потенциала

$s = 2 \cdot 10^{-2}$ В/с.

Значения критерия Семерано ($X_s=0,45$) и концентрационного критерия ($X_c=1$) указывают на необратимость процесса. Величина произведения коэффициента переноса на число электронов необратимой реакции ($\alpha z=0,35$) и порядок реакции по молибдат-ионам ($p_i=0,33$) подтверждают предположение, что в элементарном акте замедленной стадии принимает участие именно моноформа молибдат-анионов, причем замедленной является

стадия переноса двух электронов, т.е. восстановление молибдена (VI) протекает стадийно.

Также следует отметить уменьшение характеристического критерия j_p/\sqrt{s} при увеличении скорости сканирования (рис. 2 а) и нелинейность зависимости $E_p - \lg s$ (рис. 2 б), что свидетельствует о наличии химической стадии высвобождения лиганда. Линеаризация зависимости в координатах $E_p - \sqrt{s}$ (рис. 2 в), указывает на образование фазового оксида на поверхности электрода, что подтверждает справедливость вывода о стадийном механизме восстановления молибдена (VI) через формирование оксидов переменной валентности.

На основании анализа полученных экспериментальных данных можно считать, что соосаждение молибдена с железом в сплав протекает с замедленной стадией переноса двух электронов и сопровождается предшествующей реакцией высвобождения цитрат-ионов. При этом часть промежуточных оксидов молибдена (VI) может восстанавливаться в последующей химической реакции ад-атомами водорода.

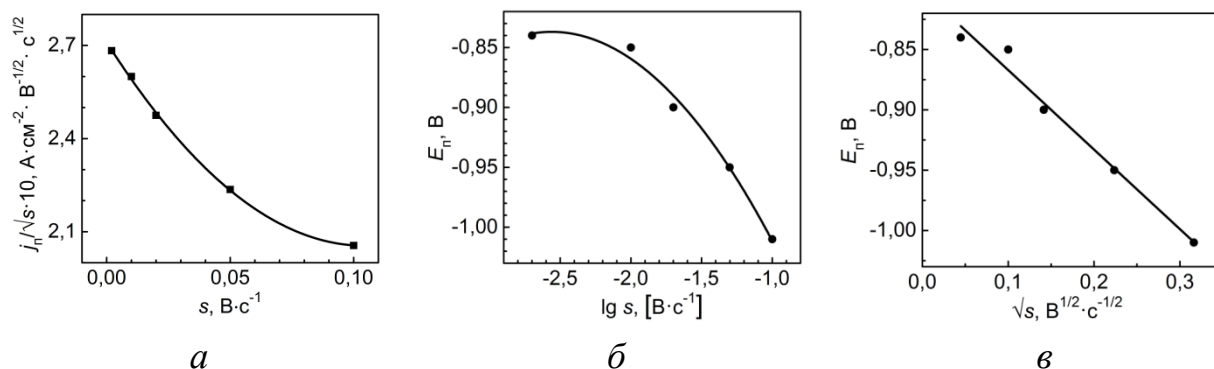


Рисунок 2 – Зависимость характеристического критерия j_p/\sqrt{s} и потенциала пика осаждения сплава от скорости развертки потенциала в растворе, моль/дм³:
 1 Na₂SO₄, 0,02 Fe³⁺, 0,03 Cit³⁻; 0,006 MoO₄²⁻.

Исследованы кинетические закономерности соосаждения молибдена с железом (III) из цитратных электролитов. Предложен механизм соосаждения молибдена в сплав, согласно которому восстановление молибдена происходит одновременно с железом (III) из гетероядерных комплексов [FeHCitMoO₄]⁻, разряд которых сопровождается химической реакцией высвобождения лиганда.

Список литературы:

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. Ермоленко, И. Ю. Электроосаждение двойных и тройных сплавов железа из цитратных электролитов / [А. В. Каракуркчи, М. В. Ведь, Н. Д. Сахненко, С. И. Зюбанова, И. Ю. Ермоленко] // Актуальные проблемы