

IMPROVED METHOD OF CALCULATION OF CONTACT EXCHANGE KINETICS PARAMETERS

Maizelis A.O.

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv,
Kyrpychova Str. 2, 61002*

An improved method of determining the parameters of the contact exchange kinetics is proposed. It uses nonlinear polarization curves of the coupled processes of negative metal dissolution and positive metal deposition. It is shown, that the maximum value of the current density of contact exchange between zinc anodes of the working pyrophosphate-citrate bath and its low-concentrated solution is 0.4 mA/cm^2 and it is reached in a few seconds. It corresponds to the region of potentials of active dissolution of the zinc anode and deposition of a compact Ni layer. After that the contact exchange current reduces and stabilizes at a value of 0.27 mA/cm^2 .

Keywords: contact exchange; Zn-Ni alloy; zinc anode; Ni deposition.

ВДОСКОНАЛЕНИЙ МЕТОД РОЗРАХУНКУ ПАРАМЕТРІВ КІНЕТИКИ КОНТАКТНОГО ОБМІНУ

Майзеліс А.О.

*Національний Технічний Університет «Харківський Політехнічний
Інститут», Харків, вул. Кирпичова 2, 61002*

Кількісна оцінка контактної обміну негативною основи з електролітом, який містить іони більш позитивного металу, необхідна як для цільових процесів цементації позитивними металами в деяких виробництвах, при осадженні плівок позитивних металів та їх вилученні з рідких відходів, так й для прогнозування якості зчеплення

покрив з основою, роботи анодів в електролітах для осадження сплавів.

Наприклад, для реалізації процесу електроосадження сплаву цинк-нікель бажано забезпечити роботу як нікелевого, так і цинкового анодів. В процесі дослідження катодних процесів осадження сплавів використовують, в залежності від складу електроліту і складу сплаву нерозчинні, нікелеві та цинкові аноди. Однією з причин появи проблем експлуатації анодів є наявність контактного обміну в електроліті між негативною поверхнею цинкового аноду і іонами більш позитивного нікелю електроліту. В результаті цього процесу електроліт збагачується іонами цинку і в ньому зменшується концентрація іонів нікелю. Крім того, продукти контактного обміну, які пагано зчеплені з поверхнею цинку, забруднюють електроліт. Для зниження негативних наслідків перебування цинкових анодів в робочій ванні в перервах електролізу, аноди можливо завантажувати в першу ванну системи промивних ванн, яка є низькоконцентрованим розчином робочої ванни.

В роботах Донченко М.І. і Антропова Л.І. [1, 2] запропонований принципний підхід до оцінки контактного обміну і метод розрахунку параметрів кінетики контактного обміну шляхом аналітичного рішення рівнянь спряжених процесів розчинення негативного металу і осадження позитивного. В [3, 4] показано, що використання аналітичного методу в складних випадках, пов'язаних з паралельним протіканням інших електрохімічних реакцій і зміною їх механізму, некоректно і запропонований модифікований варіант розрахунків, з комп'ютерною обробкою результатів експерименту.

Мета роботи – більш точно визначити параметри кінетики контактного обміну в низькоконцентрованому пірофосфатно-цитратному електроліті для осадження сплаву Zn-Ni.

1. Методика експерименту

Хронопотенціограму отримали з використанням потенціостату-гальваностату MTech PGP-550M (<http://chem.lnu.edu.ua/mtech/mtech.htm>), а поляризаційні залежності – з використанням потенціостату-гальваностату Elins P-45X в діапазоні швидкості розгортки потенціалу від 0,02 мВ/с до 6,78 мВ/с зі допоможним платиновим електродом і насиченим хлорид-срібним електродом порівняння. Низькоконцентрований електроліт мав склад, моль/дм³: Ni²⁺ – 0,03, Zn²⁺ – 0,03, P₂O₇⁴⁻ – 0,12, Cit³⁻ – 0,05; рН 8,5.

2. Результати експерименту та їх обговорення

Стаціонарний потенціал цинку в низькоконцентрованому пірофосфатно-цитратному розчині протягом години поступово збільшується (кр. 3 рис. 1а). Цинковий анод після експлуатації у робочому пірофосфатно-цитратному розчині має більш позитивний потенціал при зануренні в низькоконцентрований розчин і більш швидко збільшується з часом (кр. 1 рис. 1а), за 6-7 хвилин досягає значення, яке вже з часом практично не змінюється.

Для розуміння процесу контактного витіснення необхідно отримати характеристику спряжених процесів, які є складовими контактного обміну. Ці спряжені процеси протікають одночасно на екіпотенціальній поверхні цинкового анода, потенціал якого змінюється за законом, який відображається залежністю 1 рис. 1а.

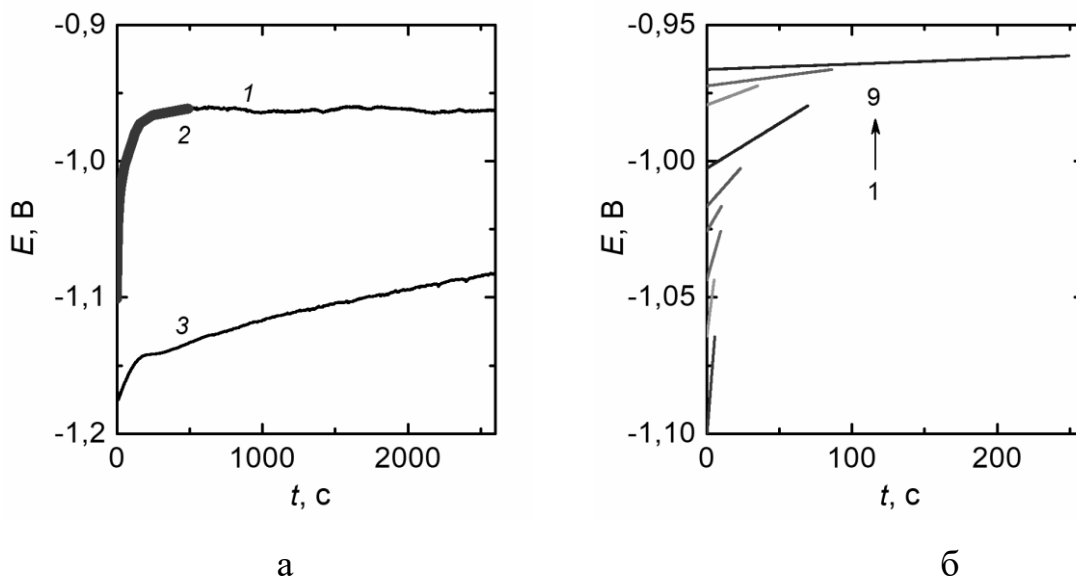


Рис. 1. Зміна стаціонарного потенціалу у низькоконцентрованому електроліті цинкового аноду до (3а) й після (1а) електролізу у робочій ванні (а) і розподіл ділянок швидкостей розгортки потенціалу (б) для почергового використання при отриманні поляризаційних залежностей спряжених процесів (2а, б).

Швидкість розгортки потенціалу залежностей 2а і б, мВ/с: 1 – 6,78; 2 – 4,09; 3 – 1,88; 4 – 0,90; 5 – 0,60; 6 – 0,33; 7 – 0,20; 8 – 0,07; 9 – 0,02

На рис. 1а представлено цю залежність, що розбита на 9 прямолінійних відрізків (2а), які окремо представлені на рис. 1б).

Спряженими процесами у даному випадку є розчинення цинкового аноду на анодних ділянках його поверхні і осадження нікелю на катодних ділянках. Анодний процес ілюструється анодною поляризаційною залежністю (кр. 1 рис. 2а), яка отримана на цинковому аноді у розчині фону, тобто розчині, який містить усі складові електроліту за виключенням іонів металів. Особливістю цієї поляризаційної залежності є те, що вона отримана не в умовах лінійної

розгортки потенціалів, як аналогічні залежності у роботах [1-4], а в умовах зміни потенціалів за законом реального контактного обміну в електроліті, тобто у відповідності зі зміною потенціалів згідно залежності 2 рис. 1а. Катодний процес ілюструється поляризаційною залежністю (кр. 2 рис. 2а), яка отримана на поверхні катодних ділянок за таким же законом зміни значень потенціалів, як й у випадку анодної поляризаційної залежності. Катодні ділянки моделювали за допомогою нікелевого електроду, який попередньо поляризували катодно до значення потенціалу початку контактного обміну (кр. 3 рис. 2а).

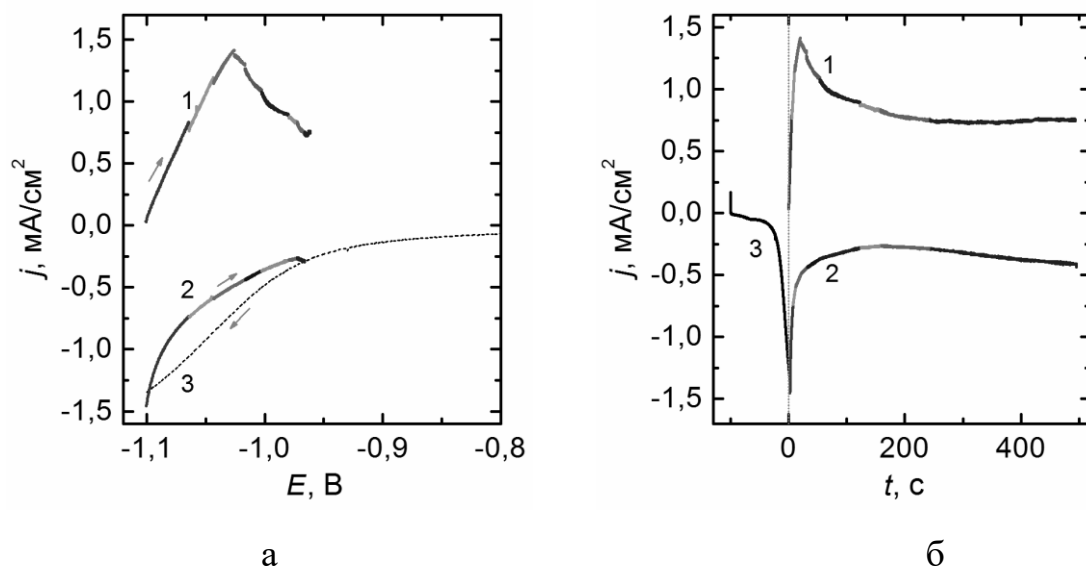


Рис. 2. Катодні поляризаційні залежності і хроноамперограми у низькоконцентрованому розчині на нікелі (3а, 3б), зі швидкістю розгортки потенціалу 6,7 мВ/с, і на сплаві (2а, 2б), із ступінчастою зміною швидкості розгортки потенціалу згідно кр. 2 рис. 1, та анодна поляризаційна залежність (1а) і хроноамперограма (1б) розчинення цинкового аноду у розчині фону із зміною швидкості розгортки потенціалу згідно кр. 2 рис. 1

Цинковий анод активно розчиняється до потенціалу $-1,027$ В, потім продукти пасивації починають гальмувати процес розчинення (кр. 1 рис. 2а). На останній ділянці починається невелике зростання швидкості анодного процесу, яке пов'язане, мабуть, з розчиненням цинку з більш позитивної фази сплаву. Швидкість катодного процесу з потенціалом рівномірно знижується (кр. 2 рис. 2а). Зміна спряжених процесів у часі протікає швидко у перші 20 секунд (рис. 2б), потім стабілізується.

Розрахована за методикою, що описана у [3, 4], густина струму контактного обміну в залежності від потенціалу зануреного зразка представлена на рис. 3а. Максимальна її величина, $0,4$ mA/cm^2 , досягається при потенціалі $-1,05$ В, в області потенціалів активного розчинення цинкового аноду і осадження компактного шару нікелю. Цей максимум досягається за декілька секунд і потім густина струму контактного обміну протягом 3 хвилин знижується (рис. 3б).

Після досягнення потенціалу $-0,97$ В густина струму контактного обміну починає зростати знову (рис. 3а) і, як свідчить хроноамперограма рис. 3б – ще через 3 хвилини стабілізується на значенні $0,27$ mA/cm^2 .

Зростання рушійної сили контактного обміну на початкових стадіях контактного обміну супроводжується зростанням частки поверхні, яка зайнята катодними ділянками, майже до 80 % (рис. 4а), протягом 20 с (рис. 4б).

Потім розподіл катодних і анодних ділянок стабілізується, але на 3-й

хвилині частка катодних ділянок починає знижуватися за рахунок, можливо, розчинення більш позитивної фази сплаву цинк-нікель на поверхні.

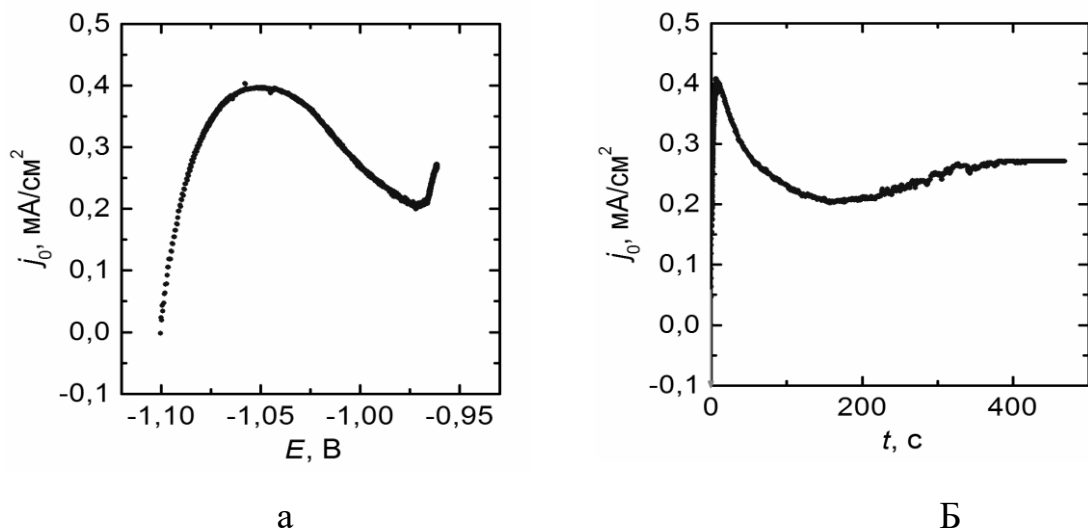


Рис. 3. Залежність струму контактного обміну j_0 від потенціалу E (а) і часу витримки зразка в електроліті без струму (б)

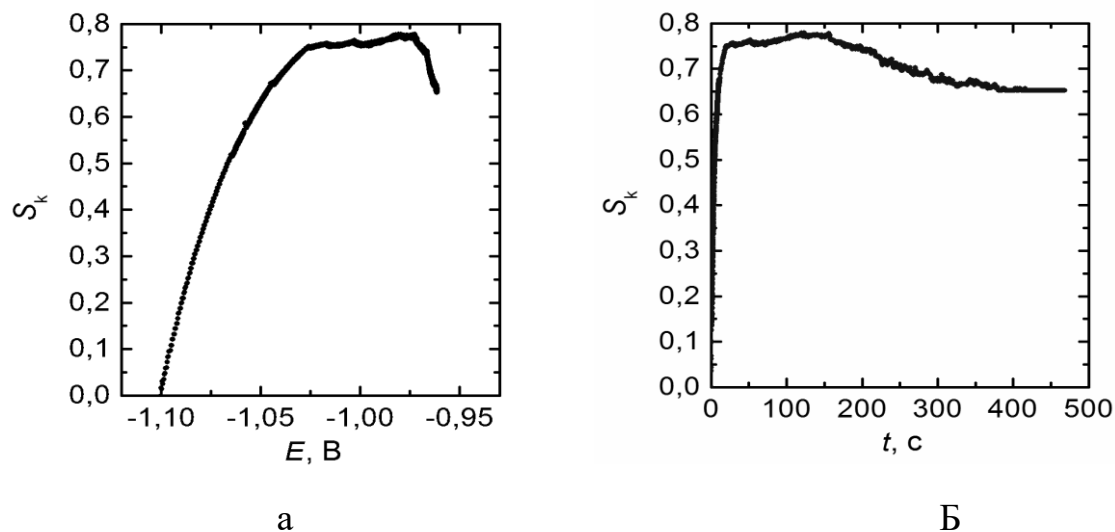


Рис. 4. Залежності частки катодних ділянок поверхні S_k від потенціалу E (а) і часу t занурення (б) зразка

Зі збільшенням густини струму контактного обміну частка катодних ділянок спочатку рівномірно зростає, після досягнення максимальної величини стабілізується і при подальшому зростанні густини струму контактного обміну зменшується (рис. 5). Це свідчить про зміну механізму контактного обміну, пов'язану, мабуть, зі зміною анодної складовій процесу на розчинення цинку з більш позитивної фази сплаву з відповідним збільшенням площі поверхні анодних ділянок. Це підтверджується і вторинним підйомом на залежності анодної густини струму від катодної (рис. 6).

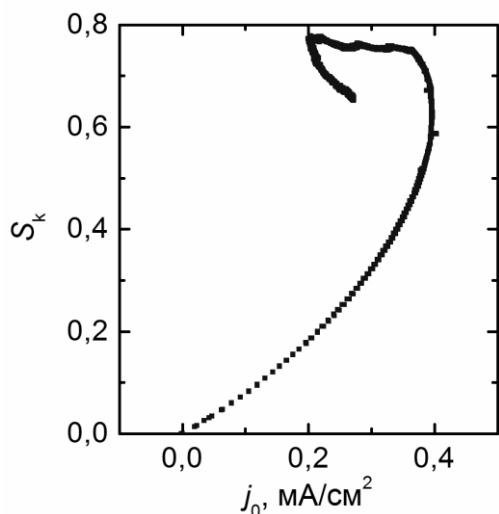


Рис. 5. Залежність площі катодних ділянок S_k від густини струму контактного обміну j_0

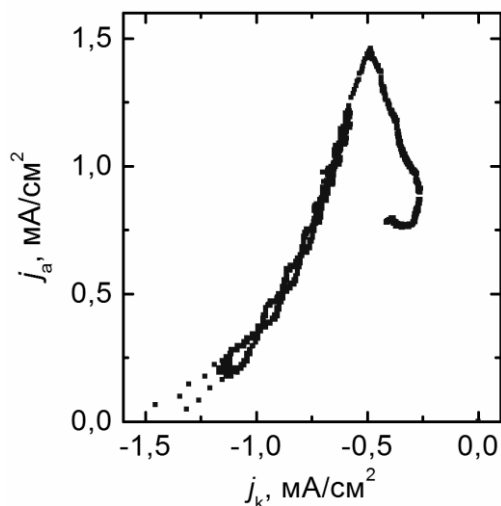


Рис. 6. Залежність анодної густини струму j_a від катодної j_k

3. Висновки

Таким чином, запропонований вдосконалений метод визначення параметрів кінетики контактного обміну за допомогою відповідної зміни стаціонарного потенціалу зміни швидкості розгортки потенціалу

при отриманні поляризаційних залежностей спряжених процесів розчинення цинкового аноду і осадження нікелю з електроліту, який більш точно моделює реальний процес контактного обміну.

Контактна взаємодія цинкових анодів робочої пірофосфатно-цитратної ванни з її низькоконцентрованим розчином призводить до швидкого, протягом 6-7 хвилин, встановлення стаціонарного стану. Максимальна величина густини струму контактного обміну ($0,4 \text{ mA/cm}^2$) досягається за декілька секунд при потенціалі $-1,05 \text{ V}$, в області потенціалів активного розчинення цинкового аноду і осадження компактного шару нікелю. Після зниження швидкість обміну стабілізується на значенні $0,27 \text{ mA/cm}^2$.

Частка поверхні, що зайнята нікелем після 20 с стабілізується на 75-78 %, потім – на 65%, що можливо пов'язано зі зміною механізму обміну за рахунок розчинення цинку з більш позитивної фази сплаву цинк-нікель.

Література

[1] M.I. Donchenko, L.I. Antropov, Zh. Prikl. Khim. 45(2) (1972), p. 291 – 295.

[2] M.I. Donchenko, L.I. Antropov, Zh. Prikl. Khim. 45(2) (1972), p. 275 – 280.

[3] A.A. Maizelis, G.G. Tul'skii, V.B. Bairachnyi, L.V. Trubnikova, Russ. J. Electrochem. 53 (4) (2017), p. 417 – 423.

[4] A.A. Maizelis, B.I. Bairachnyi, G.G. Tul'skii, Surf. Eng. Appl. Electrochem. 54(1) (2018), p. 12 – 19.