
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ

Ж.И. Бобанова*, О.А. Болога**, Н.В. Гэрбэлэу**

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ*

**Институт прикладной физики АН РМ,*

ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

***Институт химии АН РМ,*

ул. Академией, 3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются в качестве добавок к электролитам в гальванотехнике для улучшения структуры, эксплуатационных свойств покрытий и технологических показателей процесса электролиза (скорости осаждения, рассеивающей способности и др.) [1]. Применение добавок в экологически приемлемых электролитах на основе простых солей и некоторых комплексов металлов позволяет во многих случаях отказаться от токсичных, цианидных растворов, упрощает очистку сточных вод, улучшает качество покрытий.

Целесообразность развития исследований по влиянию ПАВ на электроосаждение металлов определяется, прежде всего, постоянным расширением применения органических добавок в гальванотехнике. Использование новых высокоэффективных ПАВ дает значительный экономический эффект. Получение новых добавок и применение их для электроосаждения металла перспективно для создания новых, более совершенных технологических процессов и повышения качества покрытий.

При электроосаждении железных покрытий очень важны вопросы стабильности электролитов и их корректировки. Последнее обусловлено тем, что водные растворы солей железа, окисляясь на воздухе, накапливают в электролитических ваннах железо (III), которое ухудшает физико-механические свойства осадков, снижает выход по току. Для повышения стабильности электролитов железнения используют органические и неорганические добавки, обладающие восстановительными свойствами, образующие комплексные соединения с ионами металла, улучшающие буферные свойства растворов.

Целью настоящей работы явилось изучение процесса электроосаждения и свойств железных покрытий, полученных из электролитов в присутствии некоторых органических добавок.

Методика эксперимента

Исследования проводили в хлористом электролите железнения следующего состава, г/л: хлористое железо $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 400, HCl – 1,50; $\text{pH} = 0,8\text{--}1,0$, $i_k = 15\text{--}20 \text{ A/дм}^2$. Концентрацию добавок варьировали от 0 до 15 г/л. Концентрацию железа (III) в растворе определяли меркурометрическим методом [2].

Поляризационные кривые снимали потенциодинамическим методом на потенциостате П-5827М, скорость развертки равнялась 8 мВ/с. Все потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1М1. Температура составляла $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. При каждой концентрации добавки снимали не менее четырех–пяти кривых.

Спектральный анализ растворов проводили на установке Specord-M40. Исследовались спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях в интервале волнового числа от 50 до $18 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ растворов железнения с различными концентрациями добавок. В качестве фона выступал раствор соляной кислоты (2,5 г/л) в дистиллированной воде.

Рассеивающую способность электролита определяли в ячейке Молера [3].

Выравнивающую способность электролитов изучали профилографированием поверхности образцов с регулярным синусоидальным микропрофилем по формуле $p = (a/2,3) \cdot (1/n_{cp}) \cdot \ln(H_0/H_T)$, где

**Посвящается 110-летию со дня рождения академика А.Н. Фрумкина*

a – длина волны профиля; n_{cp} – средняя толщина осадка; H_0 и H_t – амплитуды профиля соответственно до и после осаждения. Средняя расчетная толщина осадка n_{cp} , вычисленная с учетом выхода по току, составляла в опытах 95–100 мкм. При оценке шероховатости поверхности железных покрытий использовали параметр R_z , определяемый после профилографирования поверхности на профилографе-профилометре «Калибр-201». Коррозионную стойкость полученных покрытий определяли по ГОСТ 8012-73 «Покрытия металлические и неметаллические». Выход по току – весовым методом с применением медного кулометра, а микротвердость покрытий – на микротвердомере ПМТ-3.

Результаты и их обсуждение

Электролиты железнения являются нестабильными вследствие окисления железа (II) кислородом воздуха до железа (III), которое накапливается в гальванических ваннах и ухудшает качество получаемых покрытий.

Изучали влияние железа (III) на выход по току, микротвердость и внутренние напряжения электролитических железных покрытий (табл. 1).

Снижение выхода по току с увеличением концентрации железа (III) в электролите свидетельствует о затрате части потребляемой энергии на восстановление ферри-ионов до двухвалентного состояния. При увеличении содержания трехвалентного железа в растворе от 0 до 10 г/л внутренние напряжения покрытий толщиной до 50 мкм возрастают. С повышением концентрации железа (III) до 20 г/л наблюдается снижение внутренних напряжений. При содержании в прикатодном слое до 10 г/л железа (III) на поверхности электрода идет адсорбция коллоидных гидроксидов железа, что ведет к увеличению внутренних напряжений. При увеличении концентрации железа (III) в растворе до 20 г/л образующиеся в околокатодном пространстве оксидно-гидроксидные соединения железо (III)/железо (II) соосаждаются с железом, что приводит к появлению сетки трещин, увеличению количества дефектных мест в покрытиях, их разупрочнению и некоторому снижению внутренних напряжений. Микротвердость электролитического железа падает пропорционально увеличению содержания трехвалентного железа в электролите, а количество водорода в них возрастает (табл. 1).

Таблица 1. Влияние концентрации железа (III) на выход по току, наводороживание и свойства осадков (состав электролита, г/л: $FeCl_2 \cdot 6H_2O - 400$, $HCl - 1,5$; $t - 40^{\circ}C$, $i_k - 20 A/dm^2$)

Концентрация Fe (III), г/л	Выход по току, %	Микротвердость, ГПа	Количество водорода в покрытиях, мл/100 г	Внутренние напряжения, ГПа (толщина покрытия 50 мкм)
0	96,1	5,8	23,7	32
3	94,2	5,3	24,0	80
5	–	–	32,5	120
10	87,5	4,8	35,6	180
20	11,5	3,4	33,8	79

Результаты исследования показывают, что присутствие в электролите железнения железа (III) ухудшает стабильность электролитов железнения и качество осадков.

Для улучшения стабильности электролитов и физико-механических свойств покрытий использовали добавки органических кислот: 1,1-гидразиндиуксусной кислоты, а также ряд комплексонов, содержащих ацетатные, семи- и тиосемикарбазидные фрагменты.

Изучали влияние природы и концентрации добавок на содержание железа (III), рассеивающую способность электролита, коррозионную стойкость железных покрытий.

В табл. 2 приведены результаты по влиянию на окисление железа (II) кислот, обладающих восстановительными свойствами (аскорбиновой кислоты, винной, сульфосалициловой и т.д.).

В электролитах железнения с добавкой аскорбиновой кислоты в течение десяти суток не накапливалось железо (III). Вероятно, в окислительно-восстановительном процессе $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ аскорбиновая кислота сдвигает равновесие влево и тем самым предотвращает выпадение осадка гидроксидных солей железа (III). Наличие амино- или оксигрупп в молекуле кислоты снижало скорость окисления железа (II). Действие органических добавок уменьшалось в следующей последовательности: аскорбиновая > сульфосалициловая > янтарная.

Устойчивостью к воздействию кислорода обладают электролиты железнения, содержащие тартраты. Высокая стабильность растворов железнения в присутствии этих анионов была подтверждена при перемешивании раствора и при нагреве его до $50^{\circ}C$. В электролитах, содержащих винную кислоту, калий-натрий виннокислый, янтарную, триоксиглутаровую кислоту спектрофотометрическим методом обнаружены комплексы железа (III). В присутствии в электролите железнения железа (III) и аскорбиновой кислоты в количестве 8 г/л наблюдались сдвиг полос поглощения для железа (II)

и железа (III) и появление новых полос поглощения в видимой области 245 нм, что указывает на образование комплексов железа (II) и железа (III) с аскорбиновой кислотой.

Таблица 2. Влияние природы добавок на содержание железа (III) в хлористом электролите железнения

№ п/п	Время окисления, мин	Концентрация добавки (2 г/л)									
		0	Аскорбиновая	Лимонная	Уксусная	Сульфаминовая	Щавелевая	Янтарная	Молочная	Сульфосалициловая	Винная
		Концентрация железа (III), г/л									
1	1	0,15	0	0,11	0,16	0,15	0,10	0,10	0,12	0,09	0,08
2	3	0,40	0	0,30	0,41	0,38	0,36	0,34	0,32	0,32	0,35
3	5	0,74	0	0,66	0,78	0,72	0,72	0,72	0,68	0,65	0,70
4	7	0,92	0	0,87	0,98	0,90	0,88	0,85	0,86	0,84	0,88
5	10	1,60	0	1,48	1,72	1,58	1,58	1,50	1,47	1,40	1,50
6	13	2,70	0	2,40	2,76	2,65	2,16	2,26	2,25	2,20	2,30

Это может быть благоприятным для получения качественных покрытий. Данные по измерению микротвердости железных покрытий подтверждают это предположение. Железные осадки, полученные из электролита, содержащего 8 г/л аскорбиновой кислоты, в котором происходит образование комплексов с железом (II) и железом (III), обладают наибольшей микротвердостью (рис. 1).

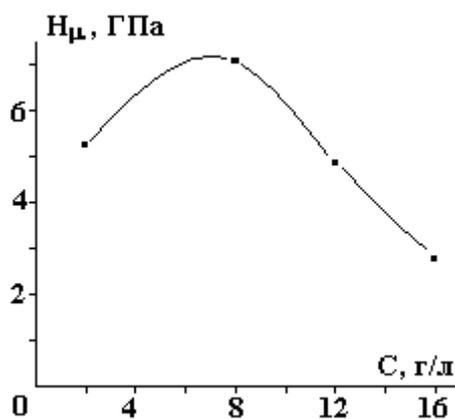


Рис. 1. Влияние концентрации аскорбиновой кислоты, содержащейся в электролите, на микротвердость железных покрытий

Применяемые добавки не только уменьшают концентрацию железа (III) в электролите, но и обладают буферными свойствами. Измерения показали, что буферная емкость электролитов железнения с добавкой молочной, винной и янтарной кислот при рН 1–2 имеет невысокие значения. На основании величин констант ионизации [4] можно предположить, что рассматриваемые органические кислоты могут буферировать растворы в области более высоких рН. При введении в раствор триоксиглутаровой кислоты буферная емкость в интервале рН 2–3 увеличивается примерно в три раза по сравнению с электролитом без добавки. Вероятно, в присутствии этих добавок в соответствующих количествах возможно образование комплексов с железом (III), благодаря чему улучшаются буферные свойства электролитов железнения.

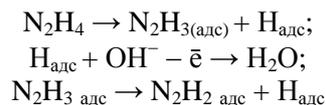
Анализ кинетических данных при изучении добавок различного анионного состава, влияния их концентрации и рН раствора на скорость окисления показал, что существует определенная связь между состоянием ионов металла в электролитах железнения, скоростью их окисления и свойствами железных покрытий. При использовании добавок органических сульфосоединений наблюдалось уменьшение степени наводороживания осадков. Возможно, что сульфогруппы снижают активность ионов в прикатодном слое и замедляют образование основных соединений, препятствующих молизации водорода.

Добавка калия-натрия виннокислого использовалась для разработки оптимального состава электролита с целью получения железоникелевых покрытий [5]. В присутствии сегнетовой соли ста-

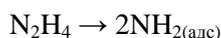
билизируется содержание никеля от 2 до 4%, микротвердость осадков сплавов возрастает до 7 ГПа, что согласуется со структурными исследованиями, а именно – с ростом мелкокристалличности осадка [6].

Для улучшения стабильности электролитов железнения использовали 1,1-гидразиндиуксусную кислоту. Введение в электролит 1,1-гидразиндиуксусной кислоты предотвращает процесс спонтанного окисления кислородом воздуха двухвалентного железа в трехвалентное. 1,1-гидразиндиуксусная кислота восстанавливает железо (III) в железо (II) и не связывает железо (III) в комплекс, что подтверждают данные спектрофотометрического анализа. В присутствии 1,1-гидразиндиуксусной кислоты возможны побочные процессы: на аноде при положительных потенциалах происходит его окисление.

Высказано предположение [7], что процесс окисления гидразина может протекать через предварительное ступенчатое дегидрирование:



и т.д. либо через диссоциацию гидразина



с последующим дегидрированием радикалов. Водород является промежуточным продуктом электроокисления гидразина на электродах при положительных потенциалах, и его количество возрастает с увеличением анодной поляризации [8]. Сорбцию и выделение водорода при потенциалах более анодных, чем обратимый водородный, наблюдали ранее для некоторых органических соединений [9]. Можно полагать, что водород, образующийся при положительных потенциалах на аноде, может влиять на кинетику окисления $\text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)}$.

Результаты испытаний стабильности электролитов железнения с добавками 1,1-гидразиндиуксусной кислоты приведены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние 1,1-гидразиндиуксусной кислоты на стабильность электролита железнения

Концентрация добавки, г/л	Состав электролита, г/л: хлористое железо – 400, соляная кислота – 1,5	
	Концентрация железа (III), г/л	
0	4,0	
5	3,8	
10	2,0	
15	2,5	

Видно, что концентрация железа (III) уменьшается с ростом концентрации 1,1-гидразиндиуксусной кислоты (табл. 3).

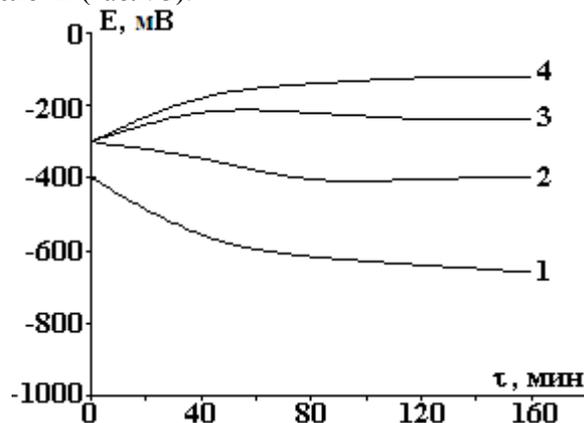


Рис. 2. Изменение стационарного потенциала электролитических железных покрытий во времени в водных растворах, содержащих 1,1-гидразиндиуксусную кислоту, г/л: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15

Изменение стационарного потенциала железных покрытий во времени в водных растворах, содержащих различные концентрации 1,1-гидразиндиуксусной кислоты, показано на рис. 2. Значения

стационарного потенциала приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Стационарный потенциал железных покрытий снижается с течением времени в сторону отрицательных значений при концентрации 1,1-гидразиндиуксусной кислоты 5 г/л и ниже и в сторону положительных значений при концентрации 10, 15 г/л. Вблизи концентрации 15 г/л происходит облагораживание стационарного потенциала.

В водных растворах при небольших концентрациях 1,1-гидразиндиуксусной кислоты (меньше 5 г/л), в условиях, когда он не оказывает ингибирующего действия, признаки коррозии появляются по всей поверхности образца. При концентрациях 1,1-гидразиндиуксусной кислоты, близких к оптимальной (15 г/л), коррозия наблюдалась только на краях и углах. В растворе, содержащем хлорид-ионы, коррозия увеличивалась и приобретала питтинговый характер.

Из хлористого электролита железнения с содержанием 1,1-гидразиндиуксусной кислоты 5–15 г/л получались твердые осадки железа (7–8 ГПа), скорость осаждения металла без дендритов росла и проходила через максимум, который соответствовал концентрации 5 г/л 1,1-гидразиндиуксусной кислоты (20 мкм/ч). Шероховатость покрытий уменьшалась. Наименьшая наблюдалась для покрытий, полученных из электролита с содержанием 1,1-гидразиндиуксусной кислоты 5–15 г/л.

Для улучшения стабильности электролита и повышения коррозионной стойкости железных покрытий использовали комплексоны: дигидразид семикарбазиддиуксусную кислоту (Dig) и тиосемикарбазиддиуксусную кислоту (H_2L).

Термодинамический анализ устойчивости окислительно-восстановительной системы железо (II)/железо (III) показал, что стабильность ее определяется редокс-системой и энергией поля лиганда. Эффект энтропии комплексообразования, возникающий в результате совместного хелатирования и нейтрализации заряда, очевиден в реакциях дигидразид семикарбазиддиуксусной кислоты (Dig) с металлами. Последний образует комплексные соединения с переходными металлами в степени окисления 3+ за исключением соединений железа, где центральный ион имеет степень окисления 2+.

Тиосемикарбазиддиуксусная кислота (H_2L) является аналогом известного комплексона нитрилтриуксусной кислоты. Сочетание ацетатных и тиосемикарбазидных групп придает ему свойства как поликарбоксильных, так и тиосемикарбазидных лигандов. Кроме атомов серы, амидного азота потенциально могут принимать участие при координировании атомы гидразинового остатка, а также кислорода карбоксильных групп. Dig содержит дополнительные функциональные группы по сравнению с H_2L , вновь введенные гидразиновые ветви, потенциально способные выступать как хелатообразующие агенты с образованием пятичленных металлоциклов. Поэтому Dig и H_2L были использованы в качестве стабилизатора в электролите железнения, где присутствие Fe(III) нежелательно.

Результаты экспериментальных данных по влиянию Dig и H_2L на стабильность электролитов железнения и коррозионную стойкость покрытий приведены в табл. 4, 5.

Таблица 4. Влияние концентрации Dig на содержание железа (III) и коррозионную стойкость покрытий

№ п/п	Концентрация, г/л	Коррозионная стойкость $K \cdot 10^2$, г/см ²			Концентрация железа (III), г/л			
		Время испытаний, сут			Время работы ванны, ч			
		9	18	25	10	30	60	100
1	1,0	0,002	0,010	0,015	0	0	0,30	0,015
2	1,5	0,002	0,013	0,014	0	0	0	0
3	2,0	0,002	0,120	0,014	0	0	0	0,015
4	3,0	0,010	0,020	0,030	0	0	0,25	0,020

Видно, что органические добавки Dig и H_2L повышают стабильность электролитов железнения и улучшают коррозионную стойкость покрытий. Коррозионная стойкость железных покрытий, полученных в хлористом электролите железнения без добавок Dig, составляла $1,12 \cdot 10^2$ г/см² за время испытаний в течение 25 суток.

Применение дигидразид семикарбазиддиуксусной кислоты позволяет свести к минимуму концентрацию железа (III) в растворе при незначительном изменении кислотности в объеме раствора в процессе осаждения, что свидетельствует о высоком эффекте стабилизации. Кроме того, при концентрации добавки 1–2 г/л повышается коррозионная стойкость покрытия.

Таблица 5. Влияние концентрации H_2L на стабильность электролитов железнения и коррозионную стойкость покрытий

№ п/п	Концентрация, г/л	Коррозионная стойкость $K \cdot 10^2$, г/см ²			Концентрация железа (III), г/л				Выход по току, % при $i_k=20$ А/дм ²
		Время испытаний, сутки			Время работы ванны, ч				
		8	16	24	10	30	60	100	
1	1	0,001	0,023	0,038	0	0	0,042	0,090	96
2	2	0,002	0,010	0,025	0	0,15	0	0,010	97
3	4	0,002	0,012	0,024	0	0	0	0,015	97
4	6	0,010	0,020	0,030	0	0	0,006	0,021	94
5	10	0,250	0,025	0,035	0	0,02	0,007	0,054	93

Введение в электролит тиосемикарбазиддиуксусной кислоты в количестве 1 г/л несколько улучшает коррозионную стойкость покрытия, снижает количество железа (III) в электролите, образующегося в результате окисления железа (II), при концентрации добавки 2–4 г/л коррозионная стойкость покрытия и стабильность электролита повышаются, образования железа (III) почти не имеют места, выход по току растет, но при дальнейшем увеличении концентрации добавки до 10 г/л понижаются коррозионная стойкость покрытия и стабильность электролита, выход по току падает.

Следует отметить, что H_2L повышает микрорассеивающую способность электролита, приводящую к выравниванию или сглаживанию микрорельефа поверхности и получению блестящих покрытий (табл. 6).

Таблица 6. Влияние концентрации добавки H_2L на выравнивающую способность хлористого электролита железнения и на шероховатость покрытий

№ п/п	Концентрация добавки, г/л	Свойства покрытий		Класс шероховатости
		Выравнивающая способность	R_z	
1	1	0,10	15–19	4–5
2	2	0,80	1,8–3,2	8–9
3	4	0,81	2,2–4,0	8–9
4	6	0,70	–	–
5	10	0,46	3,2–5,4	7–8

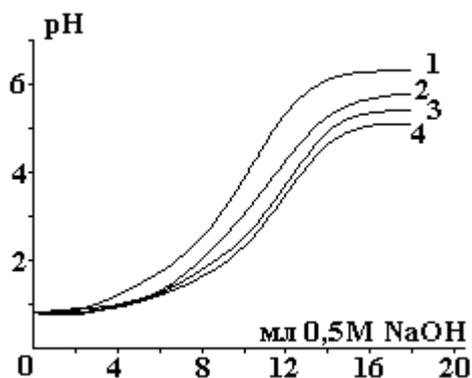


Рис. 3. Влияние добавки Dig на pH гидратообразования хлористого электролита железнения, содержащего 3 г/л железа (III). Концентрация Dig, г/л: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 3,0

Dig влияет не только на стабильность, но и на буферные свойства электролитов железнения. Результаты потенциометрического титрования растворов железа (II) в присутствии Dig 0,5 М раствором гидроксида натрия показывают, что с увеличением концентрации добавки в электролите повышается его буферная емкость (рис. 3). Добавка Dig не только стабилизирует количество железа (III), но и выполняет роль эффективного стабилизатора коллоидных соединений оксигидратов железа. В присутствии Dig повышается выход по току до 98% при $i_k = 20$ А/дм², что можно объяснить тем, что при плотностях тока 20–30 А/дм² в электролите железнения с Dig перенос электроактивных частиц (ионов, коллоидных частиц) может осуществляться за счет электроповерхностных явлений, происходящих в системе тонкодисперсных соединений. Коллоиды образуются в прикатодном слое за счет

подщелачивания вследствие выделения водорода. При этом к поверхности электрода могут доставляться как ионы, так и коллоидные частицы, что является причиной работы электролита железнения при плотностях тока 20–35 А/дм² с добавкой Dig и получения качественных покрытий.

Действие добавок на процесс электроосаждения металлов связано с адсорбцией их на границе раздела фаз металл-электролит. При этом добавки могут изменять условия протекания различных стадий процессов электроосаждения металлов: разряда, построения кристаллической решетки, вступать в химические взаимодействия с ионами осаждаемого металла и другими компонентами раствора [10].

Механизм действия тиосемикарбазиддиуксусной кислоты в электролите железнения связан с тем, что она связывает железо (III) в комплекс, в результате чего в электролите практически присутствуют только ионы железа (II). Факт образования комплекса железа (III) с H₂L в электролите железнения установлен спектрофотометрически. Показано, что водный раствор, содержащий соль FeCl₃·6H₂O и H₂L в соотношении компонентов 1:1, имеет тот же электронный спектр поглощения с четко выраженным максимумом при 235 нм, что и комплексное соединение Fe(L)Cl·H₂O (L – депротонированный остаток тиосемикарбазиддиуксусной кислоты), полученное в кристаллическом состоянии из спиртовых растворов FeCl₃·6H₂O и H₂L, что указывает на образование в электролите железнения в присутствии этого лиганда термодинамически устойчивого комплекса, в котором соотношение железо (III):лиганд = 1:1. Известно, что H₂L образует разнообразные по составу и стехиометрии комплексные соединения как с железом (III), так и с железом (II) [11]. Методом УФ-спектроскопии исследовали процесс комплексообразования в растворах систем Fe(II) + H₂L; Fe(III) + H₂L в зависимости от pH раствора. Поскольку процесс железнения проходит в кислой среде, то спектры снимались при pH 1, 2, 4. Для H₂L имеется четко выраженный пик при 240 нм, в системе железо (III) и H₂L при pH = 3–4. Спектр полученного раствора совпадает с таковым для FeCl·H₂O. В системе железо (II) и H₂L при pH = 2 не наблюдается образования комплекса и спектр полностью совпадает со спектром самого лиганда. Это подтверждается также тем, что в кристаллическом виде для железа (II) выделены комплексы только при pH = 7, а комплексы железа (III) при pH ~ 4.

При электроосаждении металлов кислотность в приэлектродном слое (pH_s) может существенно отличаться от объемной [12, 13]. Высказано предположение о стадийном протекании процесса катодного восстановления металлов группы железа с участием частиц, содержащих гидроксильные ионы [14]. Следствием этого должно быть изменение pH_s, что явилось бы подтверждением справедливости высказываемых предположений. Проведенные нами непосредственные измерения pH_s методом микростеклянного электрода показали, что pH_s в прикатодной области при электроосаждении железных покрытий повышается до 3–4 [15]. При этих значениях pH_s возможно образование комплексов H₂L с железом (III) в приэлектродной зоне. Поэтому можно предположить, что на границе раздела фаз металл-электролит происходит адсорбция не свободных добавок, а поверхностных комплексов железа (III) с H₂L.

При химическом взаимодействии ионов металла с добавками меняется природа адсорбированных частиц, которая влияет на кинетику электродных процессов, структуру и свойства покрытий. Поверхностное комплексообразование может изменить протекание различных стадий процессов электроосаждения металлов, химического взаимодействия с ионами осаждаемого металла.

Введение в электролит Dig приводит к образованию комплексного соединения с железом (III). Полное связывание Dig, содержащегося в растворе железа (III), вытекает из данных УФ спектров раствора. Раствор, содержащий соль железа (III) и Dig в соотношении 1:1 при pH = 4, имеет тот же спектр поглощения с четко выраженным максимумом при 235 нм, что и водный раствор соединения FeCl₃Dig·2H₂O, полученного предварительно в кристаллическом состоянии из спиртовых растворов FeCl₃·6H₂O и Dig. Это указывает на образование в электролите железнения при pH = 4 в присутствии Dig комплекса с железом (III).

Полученные результаты позволяют предположить, что влияние H₂L и Dig на стабильность электролитов железнения связано с образованием комплексов с железом (III) не в объемном реакционном слое, а непосредственно на поверхности электродов. Вероятно, стадии переноса электрона предшествует химическая реакция образования комплексов добавок H₂L и Dig с железом (III).

Присутствие органических добавок в электролите железнения влияет на поляризацию процесса электроосаждения железных покрытий.

В присутствии в электролите железнения добавок H₂L и Dig наблюдается незначительное изменение поляризации при небольших плотностях тока ($i_k = 10$ А/дм²) при увеличении концентрации добавок. При больших плотностях тока происходят значительные отклонения потенциала.

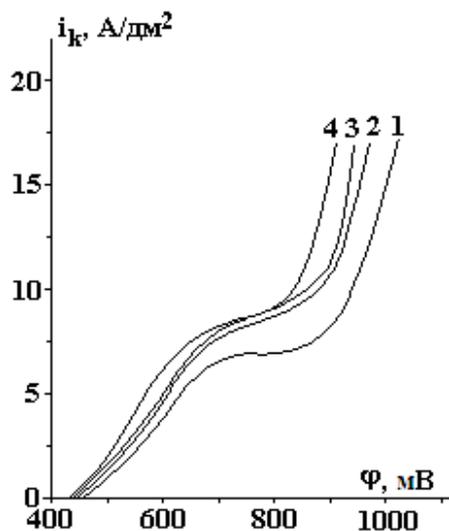


Рис. 4. Потенциодинамические кривые железного электрода, полученные в хлористом электролите железнения с добавкой тиосемикарбазиддиуксусной кислоты, г/л: 1 – 0,2; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 2

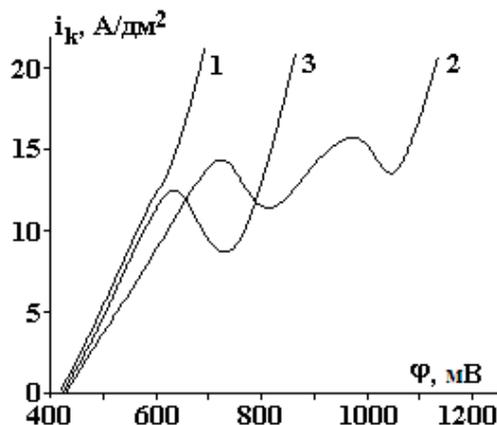


Рис. 5. Потенциодинамические кривые железного электрода, полученные в хлористом электролите железнения с добавкой дигидразида семикарбазиддиуксусной кислоты, г/л: 1 – 0,5; 2 – 2; 3 – 3

На поляризационных кривых, снятых в электролите железнения в присутствии H_2L (рис. 4), появляются предельные токи, что может быть обусловлено блокированием активных центров, образующихся на поверхности электрода. Усложнение структуры органических добавок в случае Dig введением дополнительных гидразиновых групп приводит к возникновению максимумов в области потенциалов 0,8–0,9 В (рис. 5), соответствующих процессу восстановления железа (II) и характерных для процессов с нестационарной диффузией деполаризатора к электроду. Образование максимумов на поляризационной кривой может быть объяснено тем, что увеличение функциональных групп в составе органических добавок способствует образованию нестабильных соединений в поверхностном слое, играющих определенную роль в процессе многостадийного восстановления иона железа. Это подтверждается тем, что высота максимумов на поляризационных кривых не пропорциональна концентрации добавок. Присутствие водорода на непрерывно обновляющейся поверхности железного электрода может способствовать как адсорбции, так и восстановлению добавок с образованием промежуточных комплексов с лигандами в адсорбционном слое. Возможность образования неустойчивых промежуточных соединений подтверждается измерениями изменения тока во времени (рис. 6). На $I-t$ кривых появляется катодный и анодный ток для различных концентраций добавки Dig, что может свидетельствовать об образовании комплексных промежуточных соединений в поверхностном слое (рис. 6).

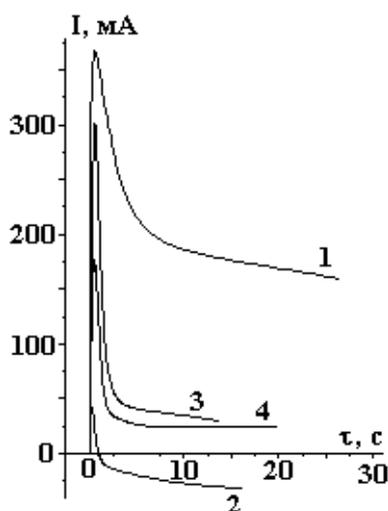


Рис. 6. Изменение тока во времени при получении железных покрытий при потенциале 0,8 В в электролите железнения, содержащей Dig, г/л: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3

Хронопотенциометрические измерения показали, что наблюдается некоторая связь между концентрацией добавок и I_{max} на $I-t$ кривых, снятых при потенциале 0,8 В (табл. 7).

Таблица 7. Влияние добавок на I_{max} *

Добавки	I_{max} , мА			
	Концентрация добавок, г/л			
	0,5	1,0	2,0	2,5
H ₂ L	175	150	135	–
Dig	360	40	300	170

* I_{max} определено на основе I-t кривых, снятых при $\varphi = -0,8$ В. Площадь поверхности электрода 0,9 см².

При использовании органических добавок H₂L и Dig наблюдается увеличение тока с увеличением концентрации добавки до определенного значения, затем – уменьшение тока и установление его стабильного значения. При увеличении концентрации добавок не наблюдается снижения скорости процесса, что позволяет в электролитах железнения увеличить концентрацию добавки без снижения рабочих характеристик железнения и получения качественных покрытий.

Анализ потенциодинамических и хронопотенциометрических измерений показал, что применение добавок H₂L и Dig приводит как к торможению, так и к ускорению разряда ионов железа. Действие добавок может быть связано с адсорбцией их на поверхности. В области потенциалов 0,8–0,9 В на катодных поляризационных кривых появляется площадка предельного тока, которая может служить косвенным доказательством адсорбции вещества на поверхности катода. Деполяризующее действие добавок может быть обусловлено образованием промежуточных комплексов катиона с лигандами в адсорбционном слое. Это согласуется с теорией Фрумкина, согласно которой при таком комплексообразовании снижается гидратация и увеличивается растворимость реагирующих веществ в поверхностном слое, вследствие чего снижается энергия активации и возрастает скорость процесса [16].

Органические добавки, используемые в электролите железнения, могут влиять на процесс очистки железосодержащих гальванических стоков.

Изучали влияние органических добавок на полноту перехода ионов железа в гидроксид железа. Одним из наиболее распространенных методов очистки железосодержащих гальванических стоков является реагентный метод, заключающийся в выделении железа из раствора в виде нерастворимого гидроксида железа. Процесс образования гидроксида может зависеть от наличия в электролите органических добавок, которые могут образовывать с Fe достаточно прочные комплексы.

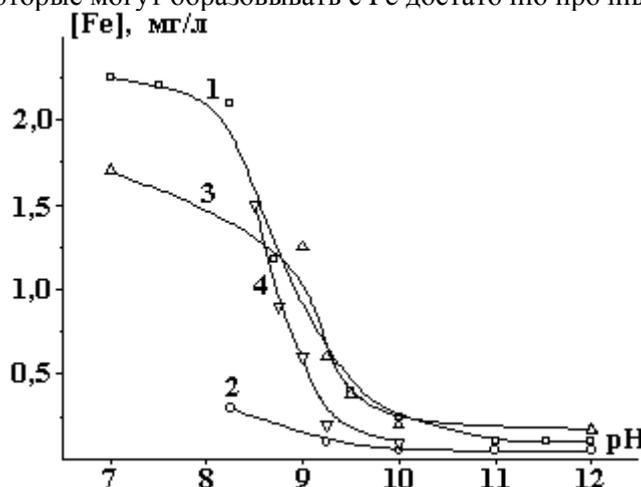


Рис. 7. Зависимость остаточной концентрации железа в растворе от pH среды. 1 – водный раствор хлористого железа; 2 – в присутствии 1,1-гидразиндиуксусной кислоты; 3 – в присутствии H₂L; 4 – в присутствии Dig

Определяли остаточное содержание ионов железа в растворах с различным pH в присутствии органических добавок 1,1-гидразиндиуксусной кислоты, H₂L и Dig. Для этого к заранее приготовленному раствору хлористого железа с концентрацией 20 мг/л добавляли органическое вещество, концентрация которого составляла 1–0,8 мг/л. Определенное значение pH в интервале 7–12 устанавливали, добавляя к растворам необходимое количество NaOH (10% раствор). Растворы с осадком гидроксида железа фильтровали, полученный фильтрат анализировали на содержание железа спектрофотометрическим методом. Зависимость величины остаточной концентрации Fe от pH раствора представлена на рис.7. Минимальная остаточная концентрация железа в растворе без добавок составляет

0,1 мг/л. В присутствии 1,1-гидразиндиуксусной кислоты остаточное содержание железа в растворе уменьшается и составляет 0,05 мг/л. В присутствии H_2L и Dig оно меняется незначительно. Исследования показали, что степень очистки железных гальванических стоков с присутствующей в них добавкой 1,1-гидразиндиуксусной кислоты улучшается, а с добавками тиосемикарбазиддиуксусной кислоты и дигидразидсемикарбазиддиуксусной кислоты практически не меняется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дамаскин Б.Б., Некрасов Л.Н., Петрий О.А., Подловченко Б.И., Федорович Н.В. Электродные процессы в растворах органических соединений. М., 1985.
2. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. М., 1978.
3. Кудрявцев Н.Т. Электролитическое покрытие металлов. М., 1979.
4. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н., Медведев В.А., Франкевич Е.Л. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. Изд. АН СССР. М., 1962.
5. Гологан В.Ф., Аждер В.В., Жавгуряну В.Н. Повышение долговечности деталей машин износостойкими покрытиями. Кишинев, 1979.
6. Бобанова Ж.И., Андреева Л.Н. Исследование процессов осаждения железоникелевых сплавов // Изв. АН МССР. Сер. физ.-техн. и мат. наук. 1962. № 2. С. 32–35.
7. Conway B.E., Marinic N., Gilroy D., Rudd E. I. Oxide Involvement in Some Anodic Oxidation Reactions. // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113. N. 11. P. 1144–1158.
8. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата, 1979.
9. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М., 1968.
10. Лошкарев Ю.М. Некоторые вопросы теории и практики электроосаждения металлов в условиях адсорбции поверхностно-активных веществ на электродах // Электрохимия. 1977. Т. 13. Вып.7. С. 1020–1026.
11. Гэрбэлэу Н.В., Бодю В.Г. Координационные соединения железа (III), кобальта (II), никеля (II), меди (II), цинка (II) с тиосемикарбазиддиуксусной кислотой // Журнал неорганической химии. 1971. Т.16. № 12. С. 3277–3281.
12. Горбунова К.М., Лямина Л.И. К вопросу о механизме восстановления железа из щелочных растворов. II. Восстановление пленки гидратированной окиси железа, нанесенной на поверхность катода // Электрохимия. 1965. Т. I. Вып. 5. С. 546–551.
13. Полукаров Ю.М., Семенова З.Д., Ризенкамф А.А. Структура и магнитные свойства электроосажденных сплавов кобальт-никель // Электрохимия. 1974. Т. X. Вып. 11. С. 1702–1709.
14. Хор Т.П. Анодное поведение металлов // Новые проблемы современной электрохимии / Под ред. Д. Бокриса. М., 1962. С. 284–368.
15. Бобанова Ж.И., Кроитору Д.М., Гурьянов Г.В. Влияние неорганических ионов на процессы осаждения металлов и неметаллов // Электронная обработка материалов. 2000. № 4. С. 33–42.
16. Фрумкин А.Н. Адсорбция органических веществ и кинетика электродных реакций // Фрумкин А.Н. Избранные труды. Электродные процессы. М., 1987. С. 258–295.

Поступила 02.02.05

Summary

Influence of additives of oxyacids and complexes, containing acetate, semi- and thiosemicarbazididacetats fragments on process of electro sedimentation of iron is considered. Increase of stability of electrolytes of iron and improvements of corrosion properties of the iron coverings received from electrolytes of iron in the presence of organic additives is established. The influence of additives on the process of electro sedimentation of iron coverings is explained by adsorption of complexes of iron (II) and iron (III) with ligands in a superficial layer. Formation of adsorbed complexes can result either in acceleration or deceleration of discharge of ions of iron in dependence on the nature of organic additives.