

Міністерство освіти і науки України

Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»

ПЕТРЕНКО ЛІНА ВОЛОДИМИРІВНА

УДК 544.653

**КІНЕТИКА АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ ТА ПАСИВАЦІЇ ЛЕГОВАНИХ
ЦИНКОВИХ ПОКРИТТІВ**

02.00.05 – електрохімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дніпропетровськ – 2015

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Дніпропетровському національному університеті імені Олеся Гончара Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Коробов Віктор Іванович,
Дніпропетровський національний університет
імені Олеся Гончара,
доцент кафедри фізичної та неорганічної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Козлов Валентин Михайлович,
Національна металургійна академія України,
завідувач кафедри фізики

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Гиренко Дмитро Вадимович,
ДВНЗ «Український державний хіміко-
технологічний університет»,
доцент кафедри фізичної хімії

Захист відбудеться «___» _____ 2016 року о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.01 при ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпропетровськ, просп. Гагаріна, 8).

Автореферат розісланий «___» _____ 20__ р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради

В.С. Проценко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із шляхів удосконалення функціональних властивостей металів є їх легування. Сплавоутворення, зазвичай, приводить не до простого підсумовування властивостей вихідних компонентів, а до утворення матеріалів з новими характеристиками. Серед сплавів промислового значення вагоме місце займають електролітичні антикорозійні покриття. Так, для покращення експлуатаційних властивостей цинкових покриттів, насамперед їх корозійної стійкості, їх легують нікелем, залізом, кобальтом, молібденом, алюмінієм, оловом, магнієм тощо.

Закономірності початкових стадій анодного розчинення сплавів мають першорядне значення для розуміння механізму їх корозії. Анодні процеси, що відбуваються на сплавах, визначають кінетику корозії і характер корозійного ураження. Розчинення і пасивація сплавів є складними електрохімічними процесами, що включають низку паралельних і послідовних стадій, перебіг яких залежить від різних факторів. Одним із найбільш визначальних факторів, від якого залежать властивості сплавів, є їх фазовий склад. У літературі ж практично відсутні роботи, в яких розглядаються питання впливу фазового складу на кінетику анодних процесів у широкому спектрі фазового складу й у широкому діапазоні потенціалів.

Окрім вирішення прямої задачі, пов'язаної з прогнозуванням кінетичних закономірностей анодних процесів на сплавах, знання взаємозв'язку між фазовим складом сплавів і їх електрохімічними властивостями дозволить вирішувати зворотну задачу – визначення фазового складу сплавів на підставі їх анодних поляризаційних характеристик. Це є найбільш актуальним у випадку тонких шарів електролітичних покриттів сплавами або незначної кількості легуючих компонентів у них, коли визначення фазового складу традиційним рентгенофазовим методом ускладнене. Крім того, електролітичні сплави можуть містити складні та наднасічені фази з непевною кристалічною структурою, що додатково ускладнює фазову ідентифікацію рентгенофазовим методом.

Отже, визначення зв'язку електрохімічних властивостей сплавів з їх фазовим складом є безсумнівно актуальною задачею як з наукового, так і з практичного погляду.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження виконано на кафедрі фізичної та неорганічної хімії Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара в рамках держбюджетних науково-дослідних тем Міністерства освіти і науки України «Дослідження хімічних і кристалізаційних стадій при катодному осадженні та анодному розчиненні металів» (2000–2002 рр., номер держреєстрації 0100U5241), «Дослідження термодинамічних і кінетичних аспектів електрохімічно сформованих поверхневих шарів на металах» (2003–2006 рр., номер держреєстрації 0103U000540), «Розвиток теорії взаємодіючих стадій електроосадження і розчинення металів з участю електронодонорних поверхнево-активних речовин» (2006–2008 рр., номер держреєстрації 0106U000783), «Фізико-хімічні процеси в наноструктурованих електрохімічних системах» (2009–2011 рр., номер держреєстрації 0109U000125), «Поліядерні кластери у процесах електрокристалізації металів. Стадії зародження та розвитку» (2012–2014 рр., номер держреєстрації 0112U000185).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення взаємозв'язку між кінетикою початкових стадій анодних процесів на електролітичних цинкових сплавах і їх фазовим складом.

Для реалізації мети роботи необхідно вирішити такі задачі:

- сформулювати загальну модель кінетики початкових стадій анодних процесів на окремих складових цинкових сплавів (Zn, Sn, Ni), яка б враховувала можливі стадії хімічних і електрохімічних перетворень і формування нових фаз;
- виявити вплив сплавоутворення на кінетику і механізм початкових стадій анодного розчинення індивідуальних компонентів сплавів;
- виявити вплив структурних характеристик електролітичних цинкових сплавів на анодні процеси за їх участю.

Об'єкт дослідження – електрохімічні процеси на поверхні цинкових сплавів і металів, які входять до їх складу, під час анодної поляризації в розчинах електролітів.

Предмет дослідження – закономірності кінетики і механізму початкових стадій анодних процесів на гальванічних сплавах цинку (Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni, Zn-Sn) і їх складових (Zn, Sn, Ni).

Методи дослідження: вольтамперометрія з лінійною розгорткою потенціалу і циклічна вольтамперометрія (дослідження анодних процесів на металах і сплавах); титриметричний і спектрофотометричний аналізи, рентгенівська флуоресцентна спектроскопія (визначення хімічного складу сплавів); растрова електронна мікроскопія (дослідження фазового складу і морфології поверхні гальванічних осадів); рентгеноструктурний аналіз (дослідження фазового складу, структурних і субструктурних характеристик металів і сплавів).

Наукова новизна одержаних результатів. У роботі вперше:

- сформульовані узагальнені кінетичні схеми анодного розчинення і пасивації окремих компонентів сплавів (Zn, Sn, Ni) в розчинах електролітів;
- виявлено характер зміни термодинамічних і кінетичних параметрів процесів анодного розчинення індивідуальних компонентів цинкових сплавів унаслідок сплавоутворення;
- сформульовано математичну модель анодного розчинення і пасивації цинкових сплавів, що утворюють безперервний ряд твердих розчинів з легуючим корозійностійким металом, яка враховує зниження парціальних вільних енергій Гіббса компонентів сплавів унаслідок сплавоутворення і зменшення в ході анодної поляризації атомної частки цинку. У результаті моделювання знайдено пояснення явищ, які спостерігаються під час анодної поляризації η -фази цинкових сплавів;
- встановлено взаємозв'язок між анодними поляризаційними характеристиками на цинкових сплавах у лужних розчинах і їх фазовою будовою;
- показана можливість фазової ідентифікації сплавів на підставі їх анодних вольтамперних залежностей у лужних розчинах;
- у фазовому складі електролітичних Zn-Fe сплавів виявлено ϵ -фазу, яка відсутня на рівноважній діаграмі стану.

Практичне значення одержаних результатів. Виявлений взаємозв'язок між анодними процесами на сплавах цинку та їх фазовим складом є підґрунтям для прогнозування корозійних властивостей сплавів на підставі їх фазового складу, що доз-

волисть направлено розробляти нові покриття гальванічними сплавами. Цей взаємозв'язок також можна використовувати для вирішення зворотної задачі – визначення фазового складу сплавів на підставі їх анодних поляризаційних характеристик.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, відпрацювання методик і здійснення електрохімічних досліджень, титрометричне і спектрофотометричне визначення хімічного складу сплавів, а також обробка отриманих результатів здійснені здобувачем особисто. Постановку мети і завдань досліджень, узагальнення й обговорення результатів виконано здобувачем спільно з науковим керівником. Рентгеноструктурні дослідження виконані на кафедрі експериментальної фізики та фізики металів ДНУ ім. О. Гончара і в НДЛ «Хімії і технології порошкових матеріалів» УДХТУ. Електронно-мікроскопічні дослідження виконані на базі Українського державного інституту геологорозвідування. Рентгено-флуоресцентний аналіз виконаний у ВАТ «ДніпроАзот». Квантово-хімічні розрахунки виконані за участю д.х.н. Оковитого С.І. (ДНУ ім. Олеса Гончара).

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались і обговорювались на II, III, IV, V Українських з'їздах з електрохімії (Дніпропетровськ, 1999; Львів, 2002; Харків-Алушта, 2005; Чернівці, 2008); III Регіональній конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2001); IV, IX, XII, XVII Міжнародних молодіжних науково-практичних конференціях «Людина і космос» (Дніпропетровськ, 2002, 2007, 2010 і 2015); Всеукраїнській конференції молодих вчених з актуальних питань хімії (Київ, 2003); Всеукраїнській науковій конференції до 100-річчя кафедри фізичної хімії «Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь» (Київ, 2005); I науково-практичній конференції з міжнародною участю «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях» (Черкаси, 2008); VI Міжнародній науково-технічній конференції «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем» (Одеса, 2013).

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковано в 20 наукових працях, з них 11 статей: 10 – у журналах, які входять до переліку наукових фахових видань України, 1 стаття – в закордонному науковому фаховому виданні та 9 тез доповідей і матеріалів наукових і науково-технічних конференцій.

Структура та обсяг роботи. Робота викладена на 172 сторінках, містить 56 рисунків і 17 таблиць, складається з вступу, літературного огляду, трьох експериментальних розділів, висновків, переліку використаних джерел, що містить 245 найменувань, чотирьох додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано предмет, мету й основні завдання дослідження, визначено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У **першому розділі** надано аналітичний огляд літературних джерел, присвячених дослідженню фазового складу, електрохімічних і корозійних властивостей електролітичних сплавів Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni і Sn-Zn, розгляду причин кращої корозійної стійкості сплавів порівняно з чистим цинком. У завершальній частині сформульовано мету і задачі роботи.

У **другому розділі** описано використані матеріали і методики виконання експериментів і математичного моделювання, а також апаратуру. Поляризаційні

характеристики реєстрували в триелектродній електрохімічній комірці на стаціонарному робочому електроді. Покриття з цинку і зі сплавів Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni осаджували з цинкатних електролітів відповідного складу. Олов'яні осади електроосаджували з кислого сульфатного електроліту, а цинк-олов'яні – з цитратного і цитратно-амінооцтового електролітів. Покриття електроосаджували на торець мідного стрижня, запресованого в тефлон. Анодні вольтамперні криві нікелю реєстрували на нікелевому електроді 99,99% чистоти. Електродом порівняння слугував насичений хлоридосрібний електрод. Вольтамперні характеристики реєстрували зі швидкістю сканування потенціалу 2 мВ/с. Електрохімічні виміри виконували з використанням потенціостата ПИ-50-1 і програматора ПР-8. Значення рН сульфатних розчинів визначали за допомогою рН-метра-мілівольтметра рН-673М. Фотометричні вимірювання виконано з використанням фотоколориметра КФК-2М. Рентгено-флуоресцентний аналіз виконано на рентгенівському спектрометрі «Спектроскан МАКС-GV». Рентгеноструктурний аналіз здійснено за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2. Електронно-мікроскопічні дослідження виконано з використанням растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02.

Значення електродних потенціалів наведені відносно стандартного водневого електрода. На тих рисунках, де порівнюються експериментальні й розрахункові i , E -криві, для зручності експериментальні значення позначено точками. Концентрацію металів у сплавах надано в атомних відсотках.

Моделювання анодних процесів на металах і сплавах і розрахунки параметрів їх поляризаційних залежностей здійснювали засобами системи комп'ютерної математики Mathcad.

Сплави, навіть гомогенні, під час взаємодії з розчинами електролітів поведуть себе не як індивідуальна фаза, а як сукупність атомів різної природи, тому **третій розділ** присвячений вивченню кінетики перебігу анодного розчинення металів, які входять до складу досліджуваних сплавів, а саме: цинку, олова і нікелю, як представника металів родини Феруму.

Для кінетичного опису анодних процесів на металах і сплавах виходили з того, що анодне розчинення є багатостадійним процесом з послідовним перенесенням електронів. Проміжні оксигеновмісні сполуки ($\text{Me}(\text{OH})_x$, MeO_y) адсорбуються на поверхні електрода зі ступенем адсорбції θ_j , і, з одного боку, блокують анодне розчинення металу, а, з іншого, – беруть участь у подальших процесах, що приводять або до розчинення металу, або до утворення оксигеновмісних сполук з більшим ступенем окиснення. Постулюється, що адсорбція підпорядковується ізотермі Ленгмюра. Математичне моделювання здійснювали в квазірівноважному наближенні.

Перевірку адекватності вибраного підходу до кінетичного опису анодного розчинення металів здійснювали на нікелевому електроді в розчинах сульфатної кислоти. Цей вибір обумовлений тим, що на анодних вольтамперних кривих нікелю в кислих сульфатних розчинах спостерігаються два чітко виражених максимуми струму (рис. 1). Величини максимумів анодних струмів, потенціали корозії, пасивації і повної пасивації залежать від рН розчинів. Діапазон потенціалів анодної i , E -кривої металу родини Феруму, зазвичай, поділяють на чотири ділянки: AR – ділянка активного розчинення; TR – перехідна ділянка; PPR – передпасивна ділянка; PLFR – ділянка формування пасивуючого шару.

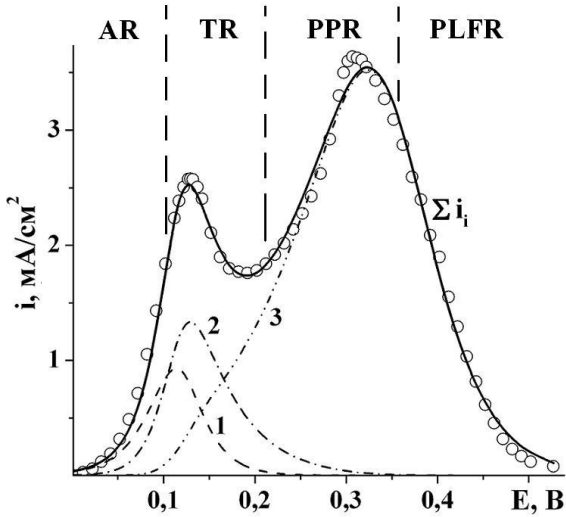
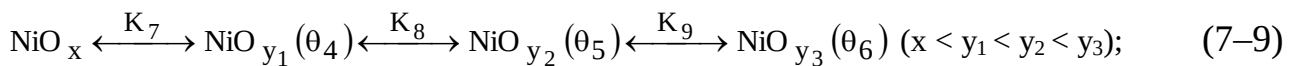
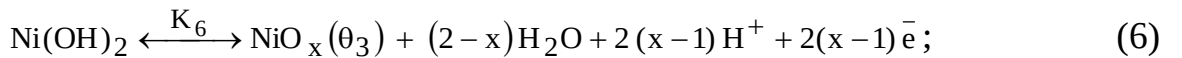
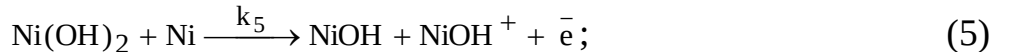
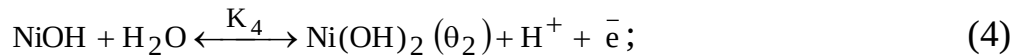
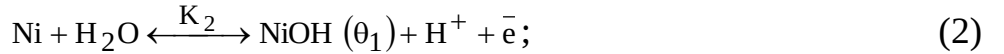


Рис. 1. i , E -криві Ni в розчині H_2SO_4 (рН 1,0). Точки – експеримент, лінії – розрахунок. Парціальні криві стадій: 1 (1); 3 (2) і 5 (3)

на кінетичне рівняння процесу. У разі використання для кінетичного опису анодного розчинення і пасивації металів застосованого в роботі підходу від форми запису стадій утворення оксигеновмісних сполук залежать лише значення констант рівноваги цих стадій. Вони пов'язані між собою через іонний добуток води.

На підставі аналізу наявних у літературних джерелах механізмів анодних процесів на нікелі і з використанням математичного моделювання запропоновано узагальнену кінетичну схему анодного розчинення і пасивації нікелю в кислих розчинах:



Стадія (6) відповідає утворенню нестехіометричного оксиду NiO_x ($x > 1$), стадії (7)–(9) відображають процес подальшого послідовного окиснення NiO_x . Прийнято, що стадії (1), (3), (5) є кінетично визначальними, всі інші стадії – рівноважні.

На підставі запропонованої кінетичної схеми одержано вираз для сумарного анодного струму:

$$i_{\Sigma}(a_{H^+}, E) = 2Fk_1(1 - \sum \theta_j) \exp\left(\frac{2\beta_1 FE}{RT}\right) + 2Fk_3\theta_1 \exp\left(\frac{\beta_3 FE}{RT}\right) + 3Fk_5\theta_2 \exp\left(\frac{\beta_5 FE}{RT}\right). \quad (11)$$

Вирази для $\theta_j(a_{H^+}, E)$ одержані розв'язком рівнянь:

$$K_2(1 - \Sigma \theta_j) \cdot \exp\left(\frac{\beta_2 FE}{RT}\right) = \theta_1 a_{H^+} \exp\left(-\frac{(1 - \beta_2) FE}{RT}\right); \quad (12)$$

$$K_i \theta_j \cdot \exp\left(\frac{n_i \beta_i FE}{RT}\right) = \theta_{j+1} a_{H^+}^{n_i} \exp\left(-\frac{n_i (1 - \beta_i) FE}{RT}\right) \quad (i = 4, 6, 7, 8, 9; j = 1, 2, 3, 4, 5), \quad (13)$$

де K_i – константи рівноваги стадій (2), (4), (6)–(9); k_i – константи швидкості стадій (1), (3), (5); β_i – коефіцієнти перенесення анодних процесів; a_{H^+} – активність іонів H^+ ; E – потенціал електрода; n_i – кількість електронів, перенесених на відповідній стадії.

Якщо вибрана модель адекватно описує анодні процеси на нікелевому електроді, то параметри K_i , k_i і β_i можна визначити з експериментальної поляризаційної залежності. Нелінійну апроксимацію експериментальних i , E -кривих виконували за критерієм мінімуму суми квадратів відхилень експериментальних струмів від розрахованих значень. Розрахунки були виконані для розчинів H_2SO_4 з рН 0,5–1,4. Приклад розрахунку надано на рис. 1.

Критеріями адекватності кінетичної моделі процесам, що відбуваються на електродах, можуть виступати: 1) близькість між розрахованими і довідковими термодинамічними параметрами стадій; 2) незалежність розрахованих констант K_i , k_i , β_i від концентрації реагуючих речовин; 3) кореляція між характером впливу концентрації реагуючих речовин на значення характерних точок для теоретичних і експериментальних i , E -кривих.

Правильність запропонованої кінетичної схеми анодного розчинення нікелю в сульфатнокислих розчинах підтверджена: 1) незалежністю розрахованих величин K_i , k_i , β_i від рН розчинів (середні значення наведені в табл. 1); 2) кореляцією між теоретичними й експериментальними залежностями струму і потенціалу першого максимуму від рН розчинів; 3) кореляцією між тафелевським нахилом b_a , знайденим для модельної і для експериментальної i , E -залежності; 4) кореляцією між обчисленим і довідковим значенням величини зміни вільної енергії ΔG процесу $Ni + 2H_2O \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + 2H^+ + 2e^-$.

Таблиця 1

Термодинамічні й кінетичні параметри анодних процесів на нікелі в розчинах H_2SO_4

$-\lg K_2$	$-\lg K_4$	$-\lg K_6$	$-\lg K_7$	$-\lg K_8$	$-\lg K_9$
$4,46 \pm 0,05$	$1,38 \pm 0,01$	$3,41 \pm 0,08$	$0,80 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,05$	$2,24 \pm 0,06$
$-\lg k_1$ (моль/см ² с)	$-\lg k_3$ (см/с)	$-\lg k_5$ (моль/см ² с)	β_1	β_3	β_5
$9,78 \pm 0,06$	$4,17 \pm 0,03$	$9,29 \pm 0,05$	$0,45 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,02$

Примітка. Значення стехіометричних факторів дорівнювали: $x = 1,15$; $y_1 = 1,25$; $y_2 = 1,35$; $y_3 = 1,5$.

У роботі показано, що формально-кінетичний підхід, використаний для опису анодних процесів на металах, дозволяє адекватно відтворити поляризаційну криву металу на ділянках AR, TR і PPR. Остаточний перехід металу до пасивного стану не можна описати лише зі застосуванням цього підходу, оскільки на PLFR ділянці зростає вклад процесів, які під час моделювання не розглядались (фазоутворення, масоперенесення тощо).

Виконуючи моделювання анодного розчинення нікелю в лужному середовищі (рН 12–14) врахували: 1) зміну складу сполук, які забезпечують перехід нікелю до

пасивного стану. Так, утворення оксигеновмісних сполук нікелю зі ступенем окиснення +3 в лужних розчинах відбувається за реакцією

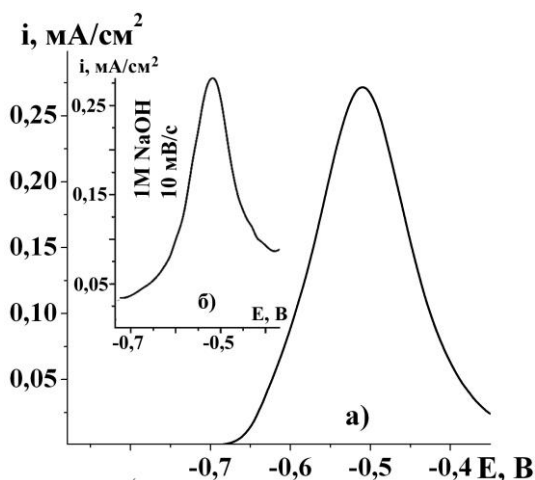
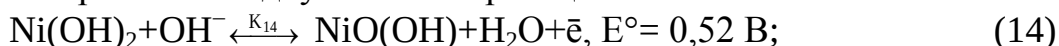
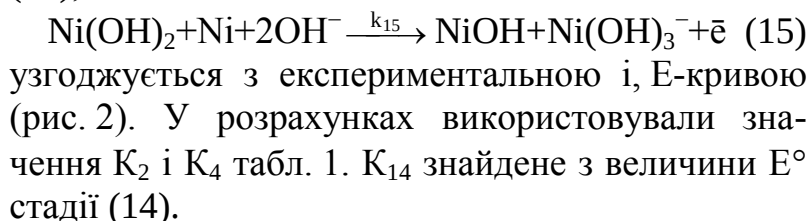


Рис. 2. *i*, *E*-криві Ni: а) модельна (1 М NaOH); б) експериментальна [C.V. D'Alkaine et al., J. Electroanal. Chem. 457 (1998), 5-12]. $\lg K_2 = 9,54$; $\lg K_4 = 12,62$; $\lg K_{14} = 8,8$; $\lg k_{15} = 1,9$ ($\text{см}^4 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$); $\beta_{15} = 0,5$

2) зміну домінуючої форми іонів нікелю в розчині: за $\text{pH} > 11$ у розчинах домінують іони $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$.

i, *E*-крива нікелю, розрахована з урахуванням стадій утворення адсорбованих часток NiOH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і $\text{NiO}(\text{OH})$ за реакціями (2), (4) і (14), а також швидкості визначальної стадії



Таким чином, природа оксигеновмісних сполук Ni й механізм їх формування в діапазоні потенціалів ділянок AR, TR і PPR не залежать від кислотності середовища. Від pH розчинів може

залежати склад сполук, які забезпечують остаточний перехід нікелю до пасивного стану. Також від кислотності середовища залежить домінуюча форма іонів металу в розчині, зміна якої може привести до зміни кінетики переходу металу до розчину.

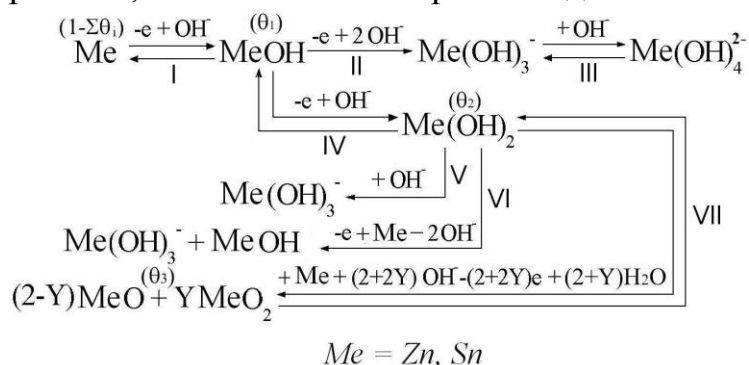


Рис. 3. Кінетична схема анодного розчинення і пасивації Zn і Sn в лужному середовищі

Кінетична схема анодного розчинення і пасивації цинкового та олов'яного електродів у лужних розчинах надана на рис. 3. Із використанням підходу, аналогічного до застосованого при моделюванні анодних процесів на нікелі, отримано рівняння поляризаційної кривої, яке за $Y = 1$ як для цинкового, так і для олов'яного електрода має вигляд:

$$i_\Sigma(a_{\text{OH}^-}, E) = FK_I(a_{\text{OH}^-})^3 \frac{2k_{\text{II}} \exp\left[\frac{(1+\beta_{\text{II}})FE}{RT}\right] + 2k_{\text{V}}K_{\text{IV}} \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) + 3k_{\text{VI}}K_{\text{IV}}a_{\text{OH}^-} \exp\left[\frac{(2+\beta_{\text{VI}})FE}{RT}\right]}{1 + K_I a_{\text{OH}^-} \exp\left(\frac{FE}{RT}\right) + K_I K_{\text{IV}} (a_{\text{OH}^-})^2 \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right) + K_I K_{\text{IV}} K_{\text{VII}} (a_{\text{OH}^-})^6 \exp\left(\frac{6FE}{RT}\right)} \quad (16)$$

Показана відповідність між розрахунковими й експериментальними анодними вольтамперними кривими для Zn в діапазоні концентрацій розчинів NaOH від 0,3 до 2,0 моль/л і для Sn – від 0,2 до 1,0 моль/л. Приклади розрахункових кривих наведено на рис. 4 і 5. Отримані середні значення термодинамічних і кінетичних параметрів надано в табл. 2 і 3.

Адекватність кінетичних моделей анодним процесам, що відбуваються на цинку й олові, підтверджена кореляцією між теоретичними і експериментальними залежностями величин потенціалів перших максимумів на *i*, *E*-кривих від активності

іонів OH^- у розчинах і між обчисленими і довідковими значеннями ΔG стадій утворення $\text{Zn}(\text{OH})_2$ і $\text{Sn}(\text{OH})_2$. Показана також відповідність між величиною енергії Гіббса стадії утворення ZnOH (ΔG_1), розрахованої з K_1 (табл. 2) ($-95,1$ кДж/моль), і знайденої на підставі квантово-хімічних розрахунків ($-92,6$ кДж/моль).

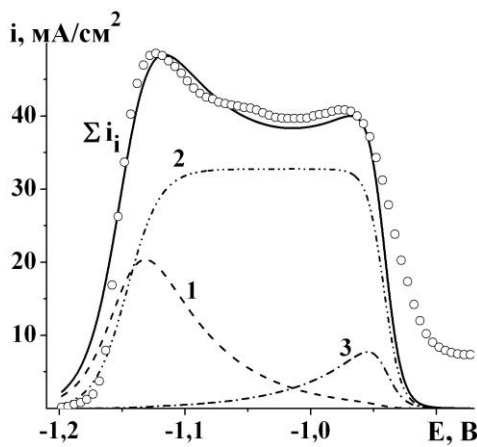


Рис. 4. i , E -криві Zn в 1,0 М NaOH. Точки – експеримент, лінії – розрахунок. Парціальні струми стадій: II (1); V (2); VI (3) (див. рис. 3)

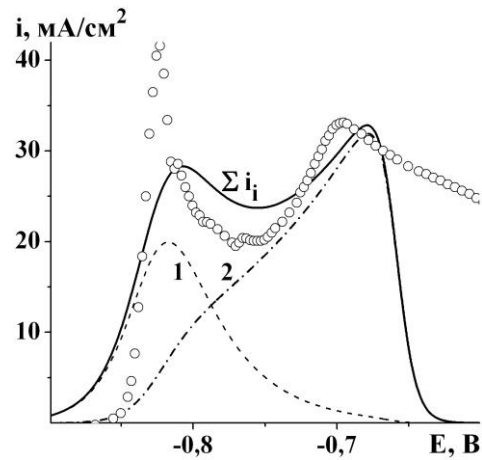


Рис. 5. i , E -криві Sn в 1,0 М NaOH. Точки – експеримент, лінії – розрахунок. Парціальні струми стадій: II (1); V (2); VI (3) (див. рис. 3)

Таблиця 2

Термодинамічні й кінетичні параметри анодних процесів на Zn в лужних розчинах ($\beta_i = 0,5$)

$\lg K_I$	$\lg K_{IV}$	$\lg K_{VII}$	$\lg k_{II}$ ($\text{см}^4 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	$\lg k_V$ ($\text{см}^4 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	$\lg k_{VI}$ ($\text{см}^4 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)
$16,67 \pm 0,09$	$22,50 \pm 0,03$	$63,9 \pm 0,2$	$11,98 \pm 0,03$	$-3,9 \pm 0,2$	$6,34 \pm 0,09$

Таблиця 3

Термодинамічні й кінетичні параметри анодних процесів на Sn в лужних розчинах

$\lg K_I$	$\lg K_{IV}$	$\lg K_{VII}$	$\lg k_{II}$ ($\text{см}^4 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	$\lg k_{VI}$ ($\text{см}^4 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$)	β_{II}	β_{VI}
$8,3 \pm 0,4$	$20,5 \pm 0,3$	$45,1 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,5$	$0,25 \pm 0,06$	$0,21 \pm 0,03$

Значення кінетичних і термодинамічних параметрів, визначених з анодних i , E -кривих олов'яного електрода, не залежать від концентрації луку в розчинах. Для цинкового електрода ці параметри, крім k_V , також не залежать від концентрації OH^- -іонів. Залежність розрахованих значень k_V від a_{OH^-} пояснена оборотністю стадії хімічного розчинення $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (стадія V рис. 3), в результаті чого її швидкість залежить від величини електродного потенціалу не тільки через ступінь заповнення θ_2 , а і через концентрацію цинкат-іонів. Про оборотність стадії V свідчить наявність на i , E -кривих цинку в діапазоні електродних потенціалів її перебігу перегину або максимуму.

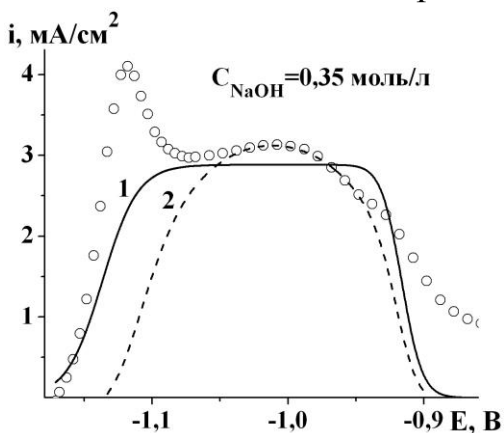


Рис. 6. Розраховані парціальні струми реакції V (див. рис. 3) без урахування її оборотності (1) і з урахуванням (2). Точки – експериментальна залежність

Складність моделювання впливу концентрації цинкат-іонів на вольтамперні характеристики цинку в лужних розчинах полягає в тому, що їх концентрація залежить і від дифузійних обмежень. Врахування дифузійної складової суттєво ускладнює математичні розрахунки, через що в роботі вона не розглядається. Було виконано формальний розрахунок парціального струму стадії V з урахуванням її оборотності (рис. 6).

З аналізу кінетичних схем анодного розчинення і пасивації Zn, Sn і Ni можна зробити висновок, що незалежно від природи металу і середовища анодні процеси за участю зазначених металів можна описати схожим набором електрохімічних і хімічних стадій, а саме: стадіями утворення оксигеновмісних адсорбованих сполук ($\text{Me}(\text{OH})_x$ і MeO_y) та їх хімічного й електрохімічного розчинення. Також не виключене безпосереднє анодне розчинення металу. Залежно від природи металу і середовища та чи інша стадія може бути виявлена більшою або меншою мірою або бути зовсім відсутньою. Так, вклад стадії $\text{Me}(\text{OH})_2 + \text{Me} + (z-1)\text{OH}^- \rightarrow \text{MeOH} + \text{Me}(\text{OH})_z^{-(z-2)} + \bar{e}$ у сумарний струм під час анодної поляризації Zn найменший порівняно з Sn і Ni. Також для цинку характерна наявність у лужних розчинах значно вираженої стадії хімічного розчинення $\text{Zn}(\text{OH})_2$, що призводить до нівелювання другого максимуму струму на їх анодних і, Е-кривих, на противагу кривим, отриманим на олові в лужних розчинах і на нікелі в кислих розчинах.

У четвертому розділі розглядається кінетика початкових стадій анодних процесів на цинкових сплавах залежно від їх фазового складу.

Кристалічна решітка твердого розчину збіжна з решіткою основного металу (розчинника), хоч і має спотворення, ступінь яких зростає зі збільшенням вмісту розчиненого металу. Властивості твердого розчину змінюються порівняно з властивостями основного металу пропорційно атомній частці розчиненого компонента.

Оскільки хімічний склад і кристалічна структура твердого розчину заміщення з незначним вмістом розчиненого металу близькі до відповідних характеристик базового металу, то можна очікувати схожість і між їх електрохімічними властивостями.

На основі кінетичної схеми анодного розчинення і пасивації цинку в лужних розчинах запропоновано модель анодних процесів на цинкових сплавах, які утворюють безперервний ряд твердих розчинів типу η -фази. Модель враховує:

1. Зниження парціальних вільних енергій Гіббса компонентів сплаву в результаті утворення твердих розчинів, що приводить до збільшення парціальних потенціалів компонентів сплаву порівняно з потенціалами чистих металів.

2. Зменшення в ході анодної поляризації через селективне розчинення Zn його атомної частки і, як наслідок, зміну парціального електродного потенціалу цинку в сплаві і величини анодного струму.

3. Анодні процеси за участю більш електрододатного металу не впливають на хід поляризаційних залежностей сплавів. У результаті селективного розчинення електронегативного компонента не відбувається утворення інших фаз.

Теоретичні поляризаційні залежності цинку і Zn-A сплавів (де А – корозійностійкий метал) наведені на рис. 7. Згідно з моделюванням, введення до цинкової матриці додаткового компонента, в разі утворення твердих розчинів заміщення на основі цинку, приведе до зниження анодних струмів. Ступінь вказаного впливу зростає зі збільшенням як вмісту легуючого металу, так і електродного потен-

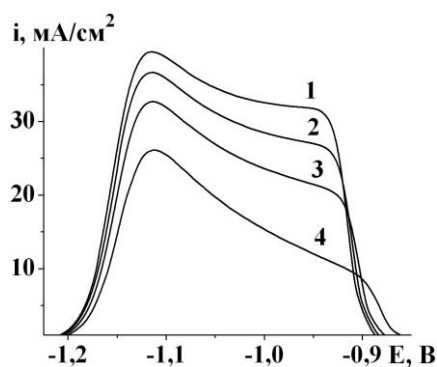


Рис. 7. Моделльні i , Е-криві сплавів Zn-A за умови утворення безперервного ряду твердих розчинів типу η : Zn (1); Zn-1% А (2); Zn-5% А (3); Zn-10% А (4). $C_{\text{NaOH}} = 1,0$ моль/л

ціалу. Також спостерігається зсув потенціалів корозії і пасивації в позитивному напрямі.

Експериментальні i , E -криві сплавів, які, згідно з рентгеноструктурним аналізом, складаються з η -фази, а також розрахункові залежності наведено на рис. 8. Таким чином, запропонована модель дозволила пояснити явища, що спостерігаються експериментально.

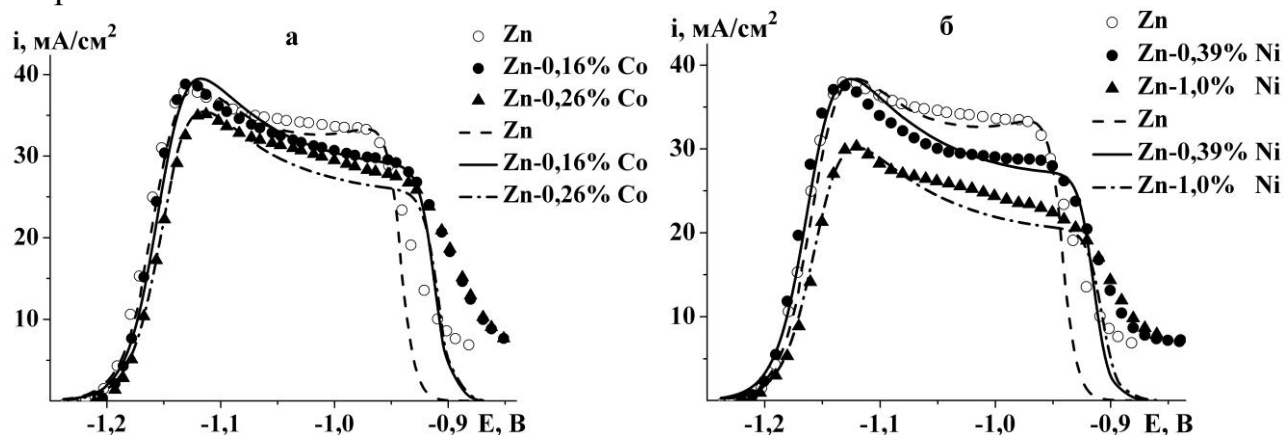


Рис. 8. Анодні поляризаційні залежності Zn та сплавів Zn-Co (а) і Zn-Ni (б). Точки – експеримент, лінії – розрахунок. $C_{NaOH} = 1,0$ моль/л

Ще одним поясненням більш суттєвої різниці між потенціалами повної пасивації η -фази і цинкового покриття, ніж різниця між їх стаціонарними потенціалами, крім селективного розчинення цинку, може бути хімічна і структурна неоднорідність електролітичних твердих розчинів за мікрорельєфом і товщиною покриття. Так, локальний хімічний склад гальванічних сплавів може значно відрізнятися на мікроступах і мікропоглибленнях від усередненого складу.

Зниження величин струмів анодного розчинення цинку в разі утворення твердих розчинів не є пропорційним до відсоткового атомного вмісту легуючого компонента в них. Зазвичай, це зниження більш суттєве за очікуване. Гальмування анодного розчинення цинку пояснюється ущільненням кристалічної решітки цинку внаслідок заміни в ній атомів цинку на атоми одного з металів родини Феруму.

Окрім фазового складу на електрохімічні властивості гальванічних сплавів можуть впливати й інші структурні характеристики: текстура; величина, форма й дефекти кристалітів; кристалографічна морфологія поверхні тощо. З різних за складом розчинів електроосаджені п'ять сплавів Zn-Ni з однаковим кількісним складом (Zn-1,1% Ni), для яких визначено структурні характеристики. Виявлено, що сплави близькі за фазовою будовою, але відмінні за іншими структурними характеристиками (ступенем досконалості текстури, розмірами кристалітів, мікронапруженістю, щільністю дислокацій) характеризуються подібними анодними вольтамперними залежностями і навпаки. Сплави зі збіжною фазовою будовою були схожі між собою й за морфологією поверхні. На підставі отриманих результатів зроблено висновок, що електрохімічні властивості електролітичних цинкових сплавів, як і їх морфологія поверхні, визначаються фазовим складом, і саме фазовий склад є першорядним фактором серед досліджених структурних характеристик, який впливає на анодні поляризаційні характеристики сплавів.

Інтерметалічні сполуки цинку з металами родини Феруму, які найчастіше можна одержати під час електроосадження, зазвичай мають кристалічну структуру, яка

відрізняється від структури цинку. Зниження парціальних вільних енергій Гіббса компонентів сплаву в результаті утворення інтерметалічних сполук, а отже і збільшення парціального потенціалу цинкової компоненти в сплаві, більш суттєве, ніж у результаті утворення твердих розчинів, що має привести до значного зсуву анодної вольтамперної кривої цинкової складової в бік більш додатних значень потенціалів. Тобто можна очікувати, що поляризаційні характеристики інтерметалідів будуть суттєво відрізнятися від поляризаційної характеристики індивідуального цинку.

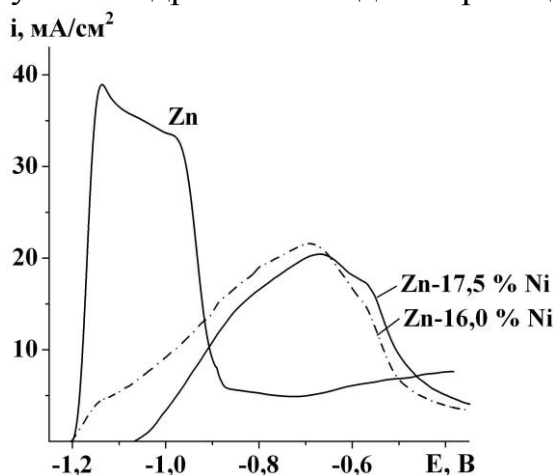


Рис. 9. Анодні поляризаційні залежності Zn і Zn-Ni. $C_{\text{NaOH}} = 1,0$ моль/л

Анодні поляризаційні криві сплавів Zn-(16,0–17,5)% Ni, які, згідно з рентгенофазовим аналізом, складаються лише з кубічної γ -фази ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ або NiZn_3), наведено на рис. 9. Утворення інтерметалічної сполуки привело до суттєвого гальмування активного розчинення цинку з поверхні сплавів порівняно з чистим цинком і до зменшення максимальних анодних струмів. Спостерігається також суттєвий зсув i , E -кривої інтерметаліду відносно кривої цинку в бік більш додатних значень потенціалів.

У діапазонах потенціалів, які охоплюють i , E -криві Zn-(16,0–17,5)% Ni сплавів, відбуваються анодні процеси за участю металевого нікелю (див. рис. 2). Максимальне значення струму, яке спостерігається під час анодної поляризації нікелю на два порядки менше за максимальні значення, характерні для Zn-Ni сплавів. Крім того, вміст Ni в сплавах не перевищує 20%. Тобто анодні процеси за участю нікелю, якщо вони мають місце під час анодної поляризації Zn-(16,0–17,5)% Ni сплавів, не впливають на хід анодних i , E -кривих сплавів.

Більша «розтягненість» по осі потенціалів i , E -кривої інтерметаліду порівняно з кривою цинку пояснюється тим, що γ -фаза належить до електронних сполук, вміст компонентів в яких не є певним: він змінюється в доволі широкому інтервалі гомогенності. Крім того, порівняно з термодинамічно рівноважними металургійними сплавами, концентраційний діапазон існування тієї чи іншої електролітичної інтерметалічної фази ще більше розширюється через те, що під час електроосадження можливе одержання ненасичених і перенасичених фаз. Таким чином, електролітичні γ -фази хімічно і структурно неоднорідні за мікрорельєфом і товщиною покриття, що й приводить до розмитості їх поляризаційних характеристик.

Анодний струм у діапазоні потенціалів активного розчинення й активно-пасивного переходу інтерметалідів цинку з металами родини Феруму обумовлений переважно анодними процесами за участю цинку, тому для кінетичного опису процесів, що відбуваються під час їх анодної поляризації можливе використання кінетичної схеми цинку.

Із порівняння розрахованих параметрів поляризаційних кривих сплавів Zn-Ni (табл. 4) і Zn (див. табл. 2) можна бачити, що термодинамічні величини K_i , розраховані для сплаву, менші за відповідні величини для цинку, що пов'язано зі зниженням парціальної вільної енергії цинкової складової сплаву внаслідок сплавоутворення. Константи швидкості електрохімічних стадій, знайдені для Zn-Ni покриття, знач-

но менші за відповідні значення для цинкового покриття. Швидкість стадії хімічного розчинення $\text{Zn}(\text{OH})_2$ практично не змінилась.

Таблиця 4

Термодинамічні й кінетичні параметри, розраховані для Zn-Ni сплавів. $C_{\text{NaOH}} = 1,0$ моль/л

ат% Ni	$\lg K_I$	$\lg K_{II}$	$\lg K_{VII}$	$\lg k_{II} (\text{см}^4 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1})$	$-\lg k_V (\text{см}^4 \text{с}^{-1})$	$\lg k_{VI} (\text{см}^4 \text{моль}^{-1} \text{с}^{-1})$	β_i
16,0	13,5	17,2	38,0	8,5	3,9	3,4	0,5
17,5	13,0	17,2	37,5	8,4	3,9	3,4	0,5

Головною особливістю гетерогенних сплавів є те, що вони складаються з фаз, які відрізняються між собою хімічним складом і кристалографічними параметрами. Ці фазові складові, зазвичай, відрізняються між собою і багатьма фізичними і фізико-хімічними характеристиками.

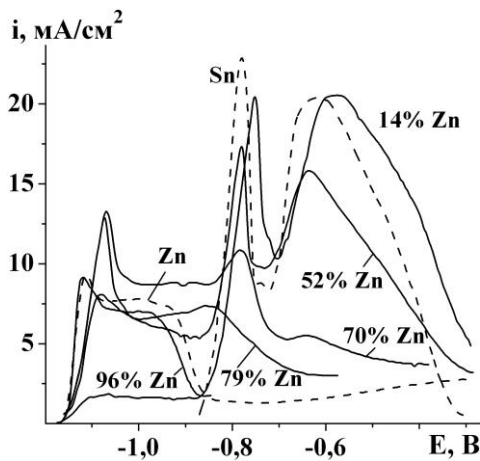


Рис. 10. i, E -криві Zn, Sn і їх сплавів.
 $C_{\text{NaOH}} = 0,50$ моль/л

Відповідно до експериментальних даних, одержаних для Zn-Sn сплавів евтектичного типу (рис. 10), у широкому діапазоні концентрацій компонентів на їх анодних поляризаційних залежностях спостерігаються максимуми струму, характерні для анодних процесів за участю як цинку, так і олова. Величини анодних максимумів на вольтамперних кривих Zn-Sn сплавів залежать від вмісту в них компонентів. Стаціонарні потенціали цинк-олов'яних покриттів у всьому дослідженому діапазоні концентрацій компонентів приблизно дорівнюють стаціонарному потенціалу цинкового покриття.

Для сплавів, які містять металічні системи, рівноважні електродні потенціали яких відрізняються між собою (в тому числі й для Zn-Sn), є характерним те, що під час анодної поляризації більш благородний компонент у складі сплаву анодно розчиняється і пасивується за більш від'ємних значень електродних потенціалів, ніж у індивідуальному стані, що пояснюється утворенням у результаті селективного роз-

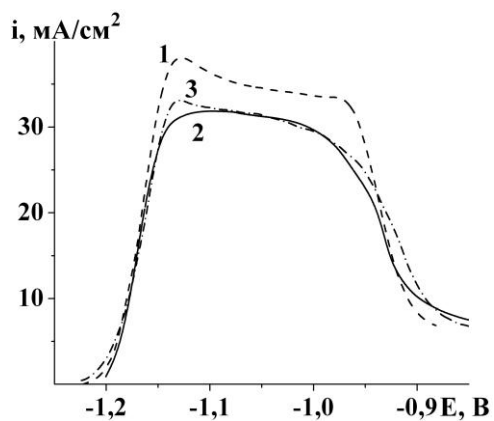


Рис. 11. i, E -криві Zn (1),
Zn-0,27% Fe (2) і Zn-1,1% Ni (3).
 $C_{\text{NaOH}} = 1,0$ моль/л

чинення цинку поверхневого шару, збагаченого оловом, нерівноважними вакансіями і структурними дефектами. Внаслідок цього кристалічна структура сплаву набуває надлишкову енергію.

Показано, що в разі низьколегованих гетерогенних цинкових сплавів ($\leq 4\%$ Sn, $0,27\%$ Fe, $1,1\%$ Ni), до складу яких входить фаза цинку, вплив легування на анодні поляризаційні криві Zn практично не залежить від природи додаткового металу (рис. 10, 11). Сплавоутворення приводить до перерозподілу вкладів парціальних стадій у сумарний процес анодного розчинення і пасивації Zn, а саме до зменшення вкладу стадії VI (див. рис. 3).

На підставі кінетичних схем анодного розчинення і пасивації цинку й олова в лужних розчинах, вважаючи, що анодні процеси за участю цинку відбуваються на частці поверхні, яка визначається атомною часткою цинку в сплавах, а анодні процеси за участю олова – на частці поверхні, яка залишилась вільною після

перебігу попередніх процесів за участю цинку, отримане рівняння поляризаційної кривої Zn-Sn сплавів. Приклад розрахункових кривих наведено на рис. 12. Отримані значення параметрів надані в табл. 5.

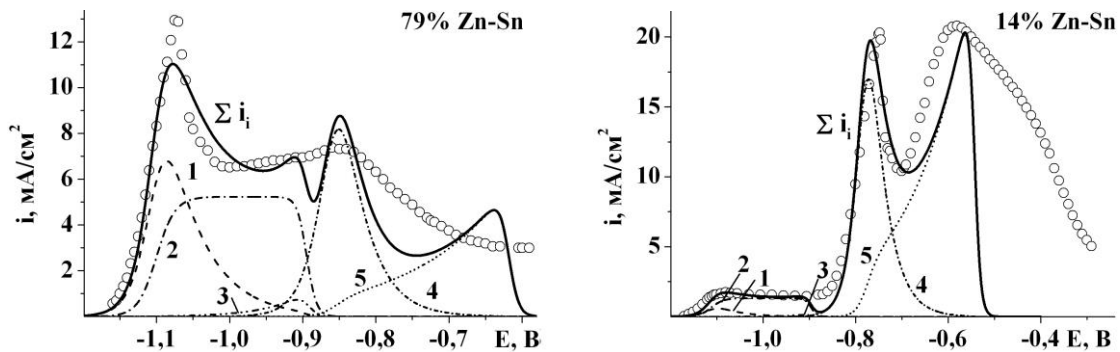


Рис. 12. Вольтамперні криві сплавів Zn-Sn. Точки – експеримент, лінії – розрахунок. Парціальні струми стадій: II (1, 4); V (2); VI (3, 5) (див. рис. 3). $C_{\text{NaOH}} = 0,50$ моль/л

Таблиця 5

Термодинамічні й кінетичні параметри анодних процесів на Zn-Sn сплавах у лужних розчинах ($C_{\text{NaOH}} = 0,50$ моль/л)

Параметр	Zn	79% Zn-Sn	70% Zn-Sn	52% Zn-Sn	14% Zn-Sn	Sn
$\lg K_I^{(\text{Zn})}$	16,7	16,5	16,7	16,5	16,7	–
$\lg K_{IV}^{(\text{Zn})}$	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	–
$\lg K_{VII}^{(\text{Zn})}$	63,5	63,4	63,4	63,4	63,5	–
$\lg k_{II}^{(\text{Zn})}$ ($\text{cm}^4 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$)	11,9	12,4	12,5	12,2	12,0	–
$-\lg k_V^{(\text{Zn})}$ ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	4,0	4,0	3,9	3,8	3,9	–
$\lg K_{VI}^{(\text{Zn})}$ ($\text{cm}^4 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$)	6,3	6,3	7,0	6,2	6,3	–
$\beta_{II}^{(\text{Zn})}$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	–
$\beta_{VI}^{(\text{Zn})}$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	–
$\lg K_I^{(\text{Sn})}$	–	10,0	9,0	8,9	7,8	8,3
$\lg K_{IV}^{(\text{Sn})}$	–	20,4	20,0	20,0	19,9	20,5
$\lg K_{VII}^{(\text{Sn})}$	–	44,5	45,0	44,0	39,3	45,1
$\lg k_{II}^{(\text{Sn})}$ ($\text{cm}^4 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$)	–	9,5	9,4	9,7	9,9	9,3
$\lg k_{VI}^{(\text{Sn})}$ ($\text{cm}^4 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$)	–	2,0	2,2	2,2	1,8	2,1
$\beta_{II}^{(\text{Sn})}$	–	0,26	0,25	0,27	0,27	0,25
$\beta_{VI}^{(\text{Sn})}$	–	0,20	0,21	0,20	0,20	0,21

Згідно з розрахунками, константи рівноваги стадій за участю цинкової складової сплавів не змінились порівняно з індивідуальним цинком. Значення константи стадії утворення SnOH ($K_I^{(\text{Sn})}$) зростає зі збільшенням вмісту цинку в сплавах, що викликано підвищенням термодинамічної активності олов'яної компоненти сплаву через попереднє селективне розчинення цинку. Константи швидкості стадій електрохімічного розчинення ZnOH або SnOH для сплавів, зазвичай, більші за відповідні значення для окремих металів.

Більша анодна розчинність компонентів з гетерогенних сплавів порівняно з їх індивідуальним станом може обумовлюватись: 1) збільшенням кількості активних центрів на поверхні сплавів унаслідок структурних змін, які відбулися через сплаво-

утворення; 2) збільшенням коефіцієнта твердофазної дифузії в сплавах, що зокрема пояснюється збільшенням дефектів кристалічної структури внаслідок сплавоутворення, а також селективного розчинення; 3) зменшенням зчеплення між різними за складом кристалітами в гетерогенному сплаві; 4) зміною іоно- і (чи) електронно-провідних властивостей пасивуючої плівки на сплавах або її несутільністю; 5) уже зазначене збільшення активності більш електроодатного компонента сплаву через селективне розчинення більш електровід'ємного компонента.

На прикладі сплавів Zn-Ni показано, що аналогічні закономірності, характерні для анодних поляризаційних характеристик механічних сумішей двох металів, спостерігаються і на поляризаційних залежностях інших гетерогенних комбінацій.

Таким чином, між фазовим складом гальванічних цинкових сплавів і їх електрохімічними властивостями є цілком певний взаємозв'язок, який можна використовувати як для прогнозування електрохімічних властивостей сплавів, так і для встановлення їх фазового складу. Розглянемо гальванічні Zn-(0,3–9,4)% Fe сплави, анодні вольтамперні залежності яких надані на рис. 13. Як зазначено вище,

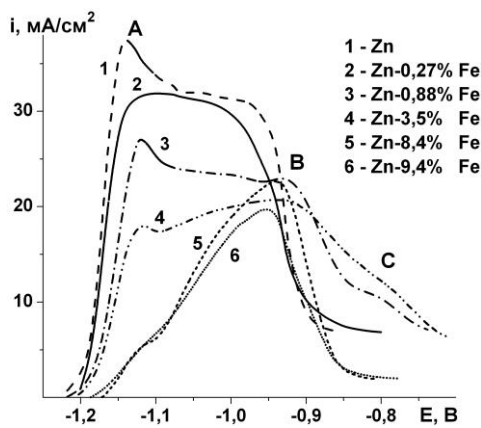


Рис. 13. i, E-криві Zn і Zn-Fe сплавів.

$C_{\text{NaOH}} = 1,0$ моль/л

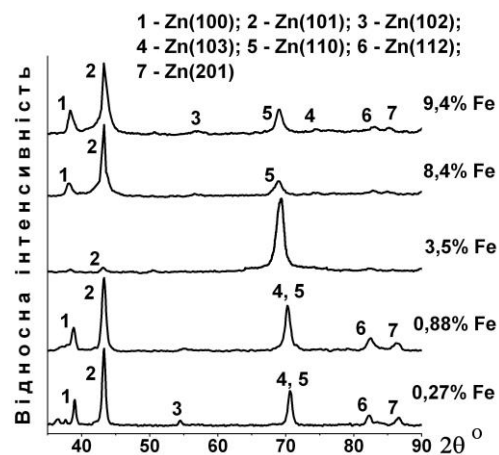


Рис. 14. Рентгенограми сплавів Zn-Fe

сплав Zn-0,27% Fe є гетерогенним, до складу якого входить переважно фаза цинку. З аналізу ходу i, E-кривих Zn-Fe сплавів можна припустити, що сплави Zn-0,88% Fe і Zn-3,5% Fe містять три фази: фазу цинку або η -фазу, яким на анодних вольтамперограмах відповідає максимум А; фазу інтерметалічної сполуки, якій відповідає плече С і фазу, яка займає проміжне положення між η -фазою й інтерметалідом (максимум В). Поляризаційні залежності сплавів з вмістом Fe 8,4 і 9,4% характеризуються одним анодним максимумом, що є ознакою однофазової будови цих сплавів.

Зіставивши вольтамперограми (ВАГ) сплавів з даними рентгенодифракційного методу (РД) (рис. 14) визначили фазовий склад Zn-Fe сплавів (табл. 6). Зазначимо, що анодна лінійна вольтамперометрія, виконана в лужних розчинах, виявилась чутливішою до фазової ідентифікації електролітичних цинкових сплавів, ніж рентгенофазовий метод.

У складі електролітичних Zn-Fe сплавів виявлено фазу гексагональної будови, яка відсутня на рів-

Таблиця 6

Фазовий склад електролітичних Zn-Fe сплавів

ат% Fe	Фазовий склад	
	Фазовий склад	
	Спосіб фазової ідентифікації	
	РД	РД + ВАГ
0,27	Zn	Zn + (ферум-вмісна фаза)
0,88	η	$\eta + \varepsilon + \Gamma$
3,5	$\eta + \varepsilon$	$\eta + \varepsilon + \Gamma$
8,4	ε	ε
9,4	ε	ε

новажній фазовій діаграмі. На підставі аналізу кристалографічних і електронних характеристик Zn-Fe сплавів цю фазу ідентифіковано як фазу твердого розчину типу ε . Вміст Fe в цій фазі значно перевищує його вміст у термодинамічно рівноважному первинному твердому розчині (η -фазі) (9,4% і 0,001%, відповідно). Також значно відрізняються між собою параметри їх кристалічних ґраток. Припущено, що ε -фаза є неупорядкованим твердим розчином, упорядкування якого приведе до утворення δ -фази з гексагональною надструктурою.

ВИСНОВКИ

1. Запропоновано узагальнену кінетичну схему анодних процесів на цинку й олові в лужних розчинах, згідно з якою на їх поверхні послідовно формуються адсорбовані оксигеновмісні сполуки: MeOH , Me(OH)_2 , $\text{MeO} + \text{MeO}_2$. Анодне розчинення металів відбувається через електрохімічне й хімічне розчинення MeOH і Me(OH)_2 . Сформульовано математичні моделі, на підставі яких знайдені термодинамічні і кінетичні параметри процесів анодного розчинення цинку й олова, які узгоджуються з експериментом.

2. Сформульовано кінетичну й математичну моделі анодних процесів, які відбуваються на нікелевому електроді в кислих сульфатних розчинах. Встановлено, що кінетична модель дійсна й для лужних розчинів у разі врахування утворення NiO(OH) замість NiO_y ($1 < y < 2$) і зміни домінуючої форми іонів нікелю в розчині.

3. Виявлено, що хід анодних поляризаційних характеристик цинкових сплавів у лужних розчинах уже за малих концентрацій легуючої домішки (до 2 ат%) залежить від фазової будови сплавів. Зокрема, характерною особливістю гомогенної η -фази є те, що спад анодного струму перед повною пасивацією настає за більш додатних значень електродних потенціалів, ніж у разі індивідуального цинку і гетерогенних сплавів. Для гетерогенних сплавів спостерігається перерозподіл струмів парціальних стадій цинкової складової порівняно з індивідуальним цинком.

4. Показано, що анодні процеси на твердих розчинах і інтерметалічних фазах цинкових сплавів підпорядковуються кінетичним закономірностям анодного розчинення і пасивації індивідуального цинку. Сплавоутворення викликає зміни термодинамічних і кінетичних характеристик початкових стадій анодного розчинення цинку. Для інтерметалічних фаз виявлено зниження констант рівноваги стадій утворення оксигеновмісних сполук, що пов'язано зі зменшенням парціальної вільної енергії цинкової складової в сплаві порівняно з чистим цинком, і зменшення констант швидкості електрохімічних стадій.

5. Анодні процеси на механічних сумішах у широкому діапазоні концентрацій компонентів визначаються анодними процесами за участю їх фазових складових. На поляризаційних залежностях гетерогенних Zn-Sn сплавів з вмістом Zn від 14 до 79 ат% спостерігаються максимуми струму, які характерні для анодних процесів за участю як цинку, так і олова. Показано, що зі збільшенням вмісту цинку в Zn-Sn сплавах спостерігається зростання величини термодинамічної константи стадії утворення олова моногідроксиду. Цей ефект обумовлений підвищенням термодинамічної активності олова в сплаві в результаті знецинкування. Константи швидкості електрохімічних стадій, визначені для сплавів, зазвичай, більші за відповідні значення для окремих металів.

6. Показано, що серед структурних характеристик першорядним фактором, який визначає електрохімічні властивості сплавів, є їх фазовий склад. Інші досліджені структурні характеристики (морфологія, текстура, розмір кристалітів, мікронапруженість і щільність дислокацій) суттєво не впливають на хід анодних вольтамперних залежностей Zn-1,1 ат% Ni сплавів у лужних розчинах.

7. Показана можливість фазової ідентифікації електролітичних цинкових сплавів на підставі їх анодних вольтамперних залежностей у лужних розчинах.

8. У складі електролітичних Zn-(0,3–9,4) ат% Fe сплавів виявлено ε -фазу, яка відсутня на рівноважній діаграмі стану. Зроблено припущення, що ε -фаза є невідповідною δ -фазою Zn-Fe сплавів.

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Коробов В.І. О роли легирующего компонента в формировании коррозионных свойств электролитического сплава цинк-железо / В.І. Коробов, **Л.В. Петренко**, Ю.М. Лошкарев // Вопросы химии и хим. технологии. – 1999. – № 1. – С. 180–182. *(Здобувачем отримані експериментальні анодні поляризаційні криві сплавів Zn-Fe в лужних розчинах. Запропоновані причини кращої корозійної стійкості сплавів порівняно з цинком).*

2. **Петренко Л.** Про природу максимуму анодних поляризаційних кривих цинкового електрода в розчинах лугу / **Л. Петренко**, В. Коробов, І. Медведєва // Вісник Львівського університету. Сер. Хімічна. – 2002. – Вип. 42, Ч. 1. – С. 49–51. *(Здобувачем отримані експериментальні анодні поляризаційні криві цинкового електрода в розчинах лугу. Знайдено кореляцію між потенціалом максимуму анодних поляризаційних кривих і концентрацією лугу).*

3. Коробов В.І. Термодинамічні та кінетичні параметри процесу пасивації цинкового електрода в розчинах NaOH / В.І. Коробов, **Л.В. Петренко**, С.І. Оковитий // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2003. – Вип. 9. – С. 16–23. *(Здобувачем виконано кінетичний аналіз моделі анодної поведінки цинкового електрода в розчинах лугу).*

4. Коробов В.І. Кінетична модель анодної пасивації олов'яного електрода в розчинах NaOH / В.І. Коробов, **Л.В. Петренко** // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2004. – № 10. – С. 96–101. *(Здобувачем запропоновано кінетичну модель анодного розчинення і пасивації олов'яного електрода в розчинах лугу).*

5. Коробов В.І. Кінетична модель пасивації сплаву цинк-олово у лужному розчині / В.І. Коробов, **Л.В. Петренко** // Вісник Харківського національного університету. – 2005. Сер. Хімія. – № 648. – С. 274–277. *(Здобувачем запропоновано кінетичну модель анодних процесів на гетерогенних сплавах Zn-Sn в лужних розчинах).*

6. **Петренко Л.В.** Анодна поведінка гальванічних цинк-нікелевих сплавів у розчинах лугу залежно від фазового складу / **Л.В. Петренко**, В.І. Коробов, В.Ф. Башев // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2006. – № 8. – С. 10–14. *(Здобувачем визначено фазовий склад Zn-Ni сплавів. Проаналізовано анодну поведінку Zn-Ni сплавів у лужних розчинах).*

7. Коробов В.І. Анодна поведінка низьколегованих електролітичних сплавів цинку з металами підгрупи заліза / В.І. Коробов, **Л.В. Петренко**, О.М. Богдан // Вісник Чернівецького університету. Сер. Хімія. – 2008. – Вип. 399–400. – С. 128–130. *(Здобувачем отримані експериментальні анодні і, Е-криві низьколегованих сплавів Zn-Fe, Zn-Co і Zn-Ni в лужних розчинах. Сформульовано математичну модель анодної поведінки цинкових сплавів, що утворюють безперервний ряд твердих розчинів).*

8. **Петренко Л.В.** Моделювання анодної поведінки нікелю в кислих розчинах / **Л.В. Петренко**, В.І. Коробов // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2012. – С. 18–27. (Здобувачем здійснено математичне моделювання кінетики анодних процесів на нікелі в кислих розчинах).

9. **Петренко Л.В.** Вплив аніонів сульфатної кислоти на анодну поведінку нікелю / **Л.В. Петренко**, В.І. Коробов, В.Ф. Очков // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2013. – Вип. 19. – С. 93–101. (Здобувачем встановлено, що хід анодних поляризаційних залежностей, зареєстрованих на нікелевому електроді в сульфатнокислих розчинах, практично не залежить від концентрації аніонів SO_4^{2-}).

10. Korobov V.I. Effect of Phase Composition on the Anodic Dissolution and Passivation of Zinc-based Alloys / V.I. Korobov, **L.V. Petrenko**, V.V. Poltavets // Universal Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 2, N 5. – P. 76–85. (Здобувачем виконано детальний аналіз впливу фазового складу сплавів на основі цинку на їх анодні поляризаційні характеристики в лужних розчинах. Показана можливість фазової ідентифікації електролітичних цинкових сплавів на підставі їх анодних вольтамперних залежностей у лужних розчинах).

11. **Петренко Л.В.** Вплив структурних характеристик електролітичних Zn-Ni сплавів на їх електрохімічні властивості / **Л.В. Петренко**, В.І. Коробов // Вісник Дніпропетровського університету. Сер. Хімія. – 2014. – Вип. 2. – С. 52–60. (Здобувачем досліджено вплив структурних характеристик гальванічних Zn-1,1 ат% Ni сплавів на хід анодних поляризаційних характеристик цих сплавів у лужних розчинах).

12. **Петренко Л.В.** Анодное поведение цинк-никелевых сплавов в щелочных растворах / **Л.В. Петренко**, О.А. Лапандина // III Регіональна конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, 21–25 травня, 2001 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2001. – С. 36. (Здобувачем зареєстровані анодні поляризаційні залежності електролітичних Zn-Ni сплавів у лужних розчинах).

13. **Петренко Л.В.** Антикоррозионные свойства электролитических сплавов цинк-никель / **Л.В. Петренко**, В.І. Коробов // IV Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос», 5–7 червня, 2002 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2002. – С. 485. (Здобувачем досліджено вплив вмісту Ni в електролітичних Zn-Ni сплавах на їх електрохімічні властивості).

14. **Петренко Л.В.** Кинетический анализ анодного поведения цинка в щелочных растворах / **Л.В. Петренко**, В.І. Коробов // Всеукраїнська конференція молодих вчених з актуальних питань хімії, 26–30 травня, 2003 р. : тези доп. – Київ, 2003. – С. 54–55. (Здобувачем отримано рівняння, яке описує анодну поляризаційну криву цинку в лужних розчинах. Показана кореляція між розрахованими й експериментальними кривими в 0,5–2,0 моль/л розчинах NaOH).

15. Коробов В.І. Модель анодного розчинення та пасивації нікелю в розчинах сульфатної кислоти / В.І. Коробов, **Л.В. Петренко** // Всеукраїнська наукова конференція до 100-річчя кафедри фізичної хімії «Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь», 2005. : зб. наук. пр. – Київ, 2005. – Вип. 2. – С. 161–164. (Здобувачем запропоновано кінетичну модель анодного розчинення і пасивації нікелевого електрода в кислих розчинах).

16. **Петренко Л.В.** Вплив фазового складу легованих цинкових покриттів на їх антикорозійні властивості / **Л.В. Петренко**, І.В. Сташкова, В.І. Коробов // IX Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос», 18–20 квітня, 2007 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 427. (Здобувачем досліджено вплив фазового складу сплавів на основі цинку на їх анодну поведінку в лужних розчинах).

17. Коробов В.И. Моделирование процессов пассивации металлов и сплавов при их анодной поляризации / В.И. Коробов, **Л.В. Петренко** // Перша науково-практична конференція з міжнародною участю «Комп'ютерне моделювання в хімії та технологіях», 12–16 травня, 2008 р. : тези доп. – Черкаси, 2008. – С. 45–46. *(Здобувачем здійснено моделювання анодних процесів, які відбуваються на цинкових сплавах під час їх анодної поляризації).*

18. Ребрик К.О. Анодна поляризація цинку та його сплавів у лужних розчинах / К.О. Ребрик, В.І. Коробов, **Л.В. Петренко** // XII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос», 7–9 квітня 2010 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2010. – С. 494. *(Здобувачем отримано експериментальні анодні циклічні вольтамперні криві покриттів цинком і його сплавами в лужних розчинах).*

19. **Петренко Л.В.** Кінетичні закономірності анодної поведінки нікелю / Л.В. Петренко, В.І. Коробов // VI Міжнародна науково-технічна конференція «Новітні енерго- та ресурсозберігаючі хімічні технології без екологічних проблем», 9–13 вересня, 2013 р. : зб. наук. пр. – Одеса, 2013. – Т. 1. – С. 192–194. *(Здобувачем показано, що запропонована кінетична модель анодної поведінки нікелю корелює з експериментом як у кислих, так і в лужних розчинах).*

20. Сірко О.О. Фазовий склад і корозійні властивості електролітичних цинк-нікелевих покриттів / О.О. Сірко, В.І. Коробов, **Л.В. Петренко** // XVII Міжнародна молодіжна науково-практична конференція «Людина і космос», 8–10 квітня 2015 р. : тези доп. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 330. *(Здобувачем розраховано струми корозії Zn-Ni сплавів у 3%-ному розчині NaCl).*

АНОТАЦІЯ

Петренко Л.В. Кінетика анодного розчинення та пасивації легованих цинкових покриттів. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія. – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, 2015.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню кінетики і механізму початкових стадій анодного розчинення гальванічних цинкових сплавів.

Запропоновані узагальнені кінетичні схеми анодного розчинення і пасивації окремих компонентів сплавів (Zn, Sn, Ni) в розчинах електролітів. Сформульовано математичні моделі, на підставі яких знайдені термодинамічні і кінетичні параметри процесів анодного розчинення металів, які узгоджуються з експериментом.

Встановлено, що хід анодних поляризаційних характеристик цинкових сплавів у лужних розчинах вже за малих концентрацій легуючої домішки залежить від фазової будови сплавів. Зокрема, характерною особливістю гомогенної η -фази є те, що спад анодного струму перед повною пасивацією настає за більш додатних значень електродних потенціалів, ніж у разі індивідуального цинку і гетерогенних сплавів.

Показано, що анодні процеси на твердих розчинах і інтерметалічних фазах цинкових сплавів підпорядковуються кінетичним закономірностям анодного розчинення і пасивації індивідуального цинку. Сплавоутворення зумовлює зміну термодинамічних і кінетичних характеристик початкових стадій анодного розчинення цинку.

Анодні процеси на механічних сумішах визначаються анодними процесами за участю їх фазових складових. Для гетерогенних Zn-Sn сплавів виявлено, що збільшення вмісту цинку в сплавах викликає зростання величини термодинамічної константи стадії утворення олова моногідроксиду. Цей ефект обумовлений підвищенням термодинамічної активності олова в сплаві в результаті знецинкування.

Показана можливість фазової ідентифікації електролітичних цинкових сплавів на підставі їх анодних вольтамперних залежностей у лужних розчинах. Анодна лінійна вольтамперометрія, виконана в лужних розчинах, виявилась чутливішою до фазової ідентифікації електролітичних цинкових сплавів, ніж рентгенофазовий метод.

У складі електролітичних Zn-Fe сплавів виявлено фазу гексагональної будови, яка відсутня на рівноважній фазовій діаграмі. На підставі аналізу кристалографічних і електронних характеристик Zn-Fe сплавів цю фазу ідентифіковано як фазу твердого розчину типу ϵ .

Ключові слова: анодне розчинення, кінетичні і термодинамічні характеристики, гальванічні цинкові сплави, структурні характеристики, фазова ідентифікація.

АННОТАЦИЯ

Петренко Л.В. Кинетика анодного растворения и пассивации легированных цинковых покрытий. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.05 – электрохимия. Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, 2015.

Диссертационная работа посвящена исследованию кинетики и механизма начальных стадий анодного растворения гальванических цинковых сплавов.

На основании литературных и экспериментальных данных предложены обобщенные кинетические схемы анодного растворения и пассивации отдельных компонентов сплавов (Zn, Sn, Ni) в растворах электролитов. Сформулированы математические модели, на основании которых определены термодинамические и кинетические параметры анодного растворения металлов, которые согласуются с экспериментом.

Установлено, что ход анодных поляризационных характеристик цинковых сплавов в щелочных растворах уже при малых концентрациях легирующей добавки зависит от фазового строения сплавов. Так, характерной особенностью гомогенной η -фазы является то, что спад анодного тока перед полной пассивацией наступает при более положительных значениях электродных потенциалов, чем в случае индивидуального цинка и гетерогенных сплавов. Для гетерогенных сплавов наблюдается перераспределение токов парциальных стадий цинковой составляющей по сравнению с индивидуальным цинком.

Показано, что анодные процессы на твердых растворах и интерметаллических фазах цинковых сплавов подчиняются кинетическим закономерностям анодного растворения и пассивации цинка. Сплавообразование приводит к изменению термодинамических и кинетических характеристик начальных стадий анодного растворения цинка. В случае интерметаллической фазы наблюдается снижение констант

равновесия стадий образования кислородсодержащих соединений, что связано с уменьшением парциальной свободной энергии цинковой составляющей в сплаве по сравнению с чистым цинком, и уменьшение констант скорости электрохимических стадий.

Анодные процессы на механических смесях в широком диапазоне концентраций компонентов определяются анодными процессами с участием их фазовых составляющих. Для гетерогенных Zn-Sn сплавов обнаружено, что увеличение содержания цинка в сплавах приводит к росту термодинамической константы стадии образования моногидроксида олова. Этот эффект обусловлен повышением термодинамической активности олова в сплаве в результате селективного растворения цинка. Значения констант скоростей электрохимических стадий, найденные для сплавов, как правило, больше, чем соответствующие значения для чистых металлов.

Показано, что среди структурных характеристик первостепенным фактором, который определяет электрохимические свойства сплавов, является их фазовый состав. Остальные изученные структурные характеристики (морфология, текстура, размер кристаллитов, микронапряженность и плотность дислокаций) существенно не влияют на ход анодных вольтамперных кривых сплавов в щелочных растворах.

Показана возможность фазовой идентификации электролитических цинковых сплавов исходя из их анодных вольтамперных зависимостей в щелочных растворах. Анодная линейная вольтамперометрия, проведенная в щелочных растворах, оказалась более чувствительной к фазовой идентификации электролитических цинковых сплавов, чем рентгенофазовый метод.

В составе электролитических Zn-Fe сплавов обнаружена фаза гексагонального строения, которая отсутствует на равновесной фазовой диаграмме. На основании анализа кристаллографических и электронных характеристик Zn-Fe сплавов эту фазу идентифицировали как фазу твердого раствора типа ϵ . Сделано предположение, что ϵ -фаза является неупорядоченной δ -фазой Zn-Fe сплавов.

Ключевые слова: анодное растворение, кинетические и термодинамические характеристики, гальванические цинковые сплавы, структурные характеристики, фазовая идентификация.

SUMMARY

Petrenko L.V. The kinetics of anodic dissolution and passivation of zinc alloyed coatings. – Manuscript.

The dissertation for the degree of Candidate of Chemical Science on specialty 02.00.05 – electrochemistry. State Higher Educational Institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”, Dnepropetrovsk, 2015.

The dissertation is devoted to research the kinetics and mechanism of the initial stages of electrochemical anodic dissolution of zinc alloys.

The generalized scheme of kinetic anodic dissolution and passivation of the individual components of alloys (Zn, Sn, Ni) in electrolyte solutions was offered. The thermodynamic and kinetic parameters of the anodic process were calculated and it was shown that the kinetic model matches experimental data.

It was found that the view of the anodic polarization characteristics of zinc alloys in alkaline solutions depend on the phase structure of the alloy even at low concentrations of dopant. In particular, the characteristic peculiarity of homogeneous η -phase is a decrease

in the anode current prior to complete passivation. It occurs at a more positive values of electrode potentials than those for pure zinc and heterogeneous alloys.

It was shown that the anodic processes for solid solutions and intermetallic phases of zinc alloys obey the laws of kinetic processes for zinc anode. The formation of alloys leads to a change of the thermodynamic and kinetic characteristics of the initial stages of zinc anodic dissolution.

Anodic processes for mechanical mixtures are determined by the anodic process with the participation of the phase components. For heterogeneous Zn-Sn alloys, we found that increasing zinc content in the alloy results in an increase in the thermodynamic constants of tin monohydroxide formation stage. This is due to an increase in the thermodynamic activity of tin in the alloy resulting from the selective dissolution of zinc.

It was shown the possibility of electrolytic zinc alloys phase identification on the basis of their anode current-voltage dependencies in alkaline solutions. The anode linear voltammetry conducted in alkaline solutions is more sensitive to the phase identification of electrolytic zinc alloys than the X-ray diffraction method.

A new phase was detected in the content of the electrolytic Zn-Fe alloys that is absent in the equilibrium phase diagram. The phase of the solid solution type ϵ was identified on the base of the crystallographic and electronic properties of Zn-Fe alloy analysis.

Keywords: anode dissolution, kinetic and thermodynamic characteristics, electroplated zinc alloys, structural characteristics, phase identification.