

Соотношение концентраций электроактивных частиц $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$ и WOF_6^{2-} должно зависеть от концентрации фторид – ионов в расплаве.

Изучение структуры осадков при электролизе расплава с высоким содержанием $\text{WO}_2\text{F}_4^{2-}$ показало, что вольфрам выделяется в виде высокодисперсного порошка.

Получению мелкодисперсных порошков вольфрама способствуют следующие факторы:

- увеличение температуры;
- использование импульсных режимов и повышенной плотности тока, особенно в начальный период.

Для увеличения количества зародышей на поверхности катода, плотность тока необходимо увеличивать от 1,0 до 12,0 А/см².

ЛИТЕРАТУРА

1. Байрачный Б.И., Ляшок Л.В., Токарева И.А., Семкина Е.В., Тегина А.Г. Очистка и переработка отходов // Энерготехнологии и ресурсосбережение.. 2012 - №1. С. 43 – 46.

2. Колобов, Г.А. Новые технологии извлечения редких металлов из вторичного сырья / Г. А. Колобов, А. В. Елютин // Металургія: наукові праці Запорізької державної інженерної академії. – Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2012. – Вип. 3 (28). – С. 69-78. Палант, А. А. 2.

УДК 621.793

Н.А. Предеин¹; А.Г. Ракоч¹, д-р хим. наук;

А.А. Гладкова¹, канд. хим. наук;

Mário G.S. Ferreira², Prof.;

Kiryl A. Yasakau², PhD

¹НИТУ «МИСиС», г. Москва

²Университет Авейру, г. Авейру, Португалия

ДЕКОРАТИВНЫЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ МЛ5

В настоящее время широкое применение находит сплав Мл5 с декоративными защитными покрытиями, в частности, для изготовления корпусов портативной техники (мобильные телефоны и планшеты), изделий спортивного назначения (например, велосипедные рамы). Однако, применение различных способов поучения покрытий, в

частности методом анодирования, требуют тщательной подготовки поверхности (большие размеры производственного участка). Кроме того, получаемые этим способом покрытия требуют дополнительной операции наполнения для увеличения их антикоррозионной способности. В данной работе используется метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО), который не имеет указанных недостатков. Цвет получаемых покрытий на сплаве Мл5 методом ПЭО зависит как от их толщины, так и от состава электролитов.

Для получения декоративных покрытий с заданным цветом многие исследователи подбирают компоненты в различные базовые электролиты экспериментально.

Целью данной работы являлось разработать модельные представления о протекании процесса ПЭО и показать зависимость вхождения в покрытия оксидов, изменяющих цвет покрытия, от размеров ионов и гидроксидов, вводимых в электролит.

Процессы ПЭО были проведены с использованием емкостной установки [1]. При проведении процессов пропускали между электродами переменный ток с заданной плотностью 4 А/дм^2 . ПЭО сплава Мл5 проводили: 1) в слабокислом ($\text{pH} \approx 4,4$) водном растворе, содержащем $0,2 \text{ г/л}$ гидроксида натрия, 2 г/л гексаметафосфата натрия и 10 г/л фторида натрия (базовый электролит) как без, так и с введением в него $0,5 \text{ г/л}$ Co(OH)_3 ; 2) в щелочном ($\text{pH}=12,1$) водном растворе, содержащем 10 г/л алюмината натрия. Для снятия мгновенных значений напряжений и тока с последующим построением вольтамперных характеристик использовали двухлучевой осциллограф SDS1022 DL. Антикоррозионную способность покрытия оценивали по времени до появления первых пузырьков водорода, выдерживая образцы в $3,5\%$ водном растворе NaCl .

Рост покрытий протекает только при анодной поляризации рабочего электрода. Согласно многочисленным литературным данным рост покрытий при ПЭО сплавов на основе вентильных металлов может протекать в основном по четырем механизмам (рис. 1): 1) миграция и диффузия катионов металла к границе раздела фаз «оксидное покрытие – электролит» на участках, прилегающих к микроразрядам ($I_{\text{М.д}}$); 2) термохимическое преобразование осажденных по механизму электролиза ($I_{\text{Э.р}}$) ионов или полианионов или диполей по механизму электрофореза ($I_{\text{Э.ф}}$) на рабочий электрод; 3) термолиз ($I_{\text{Э.р}}$); 4) высокотемпературное окисление металлической основы дна пор, в которых реализовались плазменные анодные микроразряды ($I_{\text{П.р}}$).

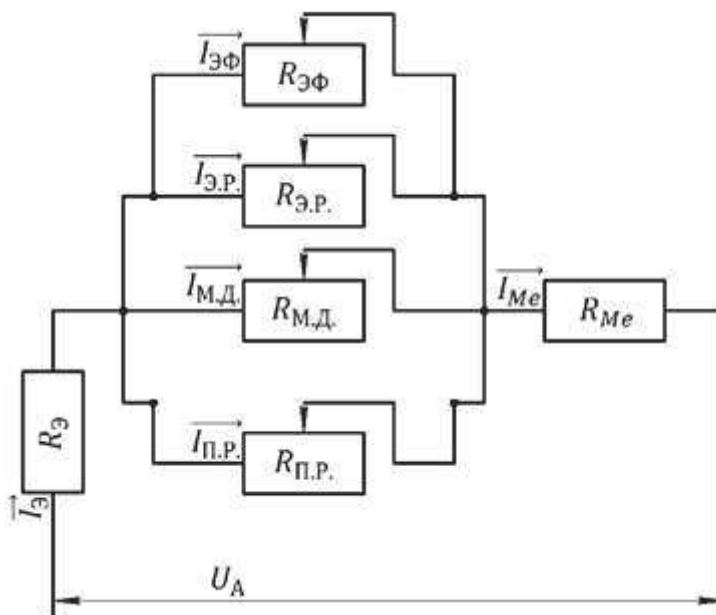


Рисунок 1 – упрощенная эквивалентная схема протекания анодной составляющей переменного тока при протекании процессов ПЭО

В этой схеме: U_A – напряжение в анодный полупериод; $I_{Me} = I_{\text{Э}}$ – измеряемое значение тока, протекающего через металлическую основу и электролит; $I_{\text{П.Р.}}$ – ток, протекающий через плазму в микроархарах после пробоя барьерного слоя (пассивного) слоя. О наличии барьерного слоя указывает наличие участка на вольт – амперных кривых, на которых при значительном подъеме напряжения (до 150 В) анодная составляющая переменного тока стремится к нулю (например, рис. 2).

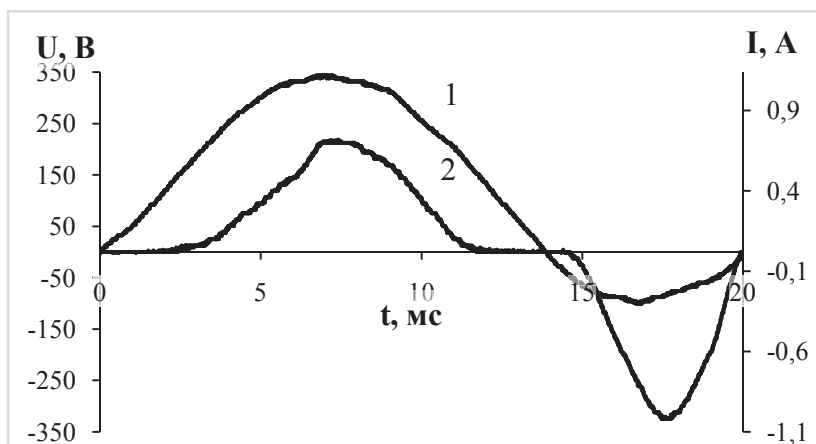


Рисунок 2 – Кривые мгновенных значений напряжения (1), тока (2) при ПЭО сплава Мл5 в базовом электролите; $i = 4 \text{ А/дм}^2$

В базовом электролите рост покрытий протекает по первому и четвертому механизмам. С добавлением в базовый электролит $\text{Co}(\text{OH})_3$, рост покрытия практически с самого начала процесса ПЭО

протекает по всем четырем механизмам. На последнее указывает изменяющийся цвет покрытия и данные микрорентгеноспектрального анализа. Введение в базовый электролит гидроксида кобальта (III) позволяет в зависимости от толщины покрытия получать следующие светлые – или темные – коричневые их цвета.

Вместе с тем при проведении ПЭО сплава Мл5 в щелочном водном растворе, содержащем полианионы $nAl(OH)_4^-$, (второй электролит) вследствие большого их размера вхождение в покрытие оксида алюминия начинается, когда толщина покрытия превышает 25 мкм (данные микроспектрального анализа). Последнее обусловлено тем, что с увеличением толщины покрытия, уменьшается поверхностная плотность разрядов и открывается часть поверхности рабочего электрода, не закрытая парогазовой фазой [2,3]. Начинает протекать процесс электролиза полианионов. Покрытие имеет декоративный белый цвет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rakoch A. G., Gladkova A. A., Zayar Linn, Strekalina D. M. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte // *Surface and Coatings Technology*, – 2015. – Vol. 269. P. 138–144.
2. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Дуб А.В. Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов: моногр./ А.Г. Ракоч, А.А. Гладкова, А.В. Дуб. – М. : Изд. ДомМИСиС, 2017. – 160 с.
3. Yerokhin A. L., Snisko L. A., Gurevina N. L et al. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – N 36. – P. 2110-2120.