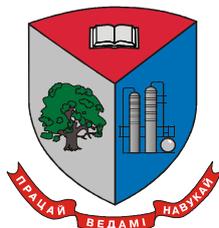


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



**Международная научно-техническая
конференция**
**СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ**

24–25 ноября 2016 г.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

г. Минск

УДК 502.174.1:621.357.74:005.745(06)

ББК 34.663я73

C58

Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы докладов Международной научно-технической конференции. – Минск : БГТУ, 2016. – 338 с.

ISBN 978-985-530-570-6

Сборник составлен по материалам докладов международной научно-технической конференции. В представленных материалах отражены современные технологии нанесения гальванических покрытий, защиты материалов от коррозии, новейшие разработки в области химических источников тока, получении наноструктурных и наноразмерных материалов. В докладах также нашли отражение актуальные проблемы переработки, утилизации и регенерации сточных вод, шламов гальванических производств. Представлены современные подходы по разработке оборудования для проведения электрохимических процессов.

Сборник рассчитан на использование работниками и научными сотрудниками, занимающимися вопросами в области электрохимических технологий, синтеза новых материалов для химических источников тока, гальванотехники и обработки поверхности, аспирантами и студентами соответствующих специальностей.

Рецензент:

заместитель начальника отделения технологий машиностроения и металлургии ГНУ «Объединенный институт машиностроения»
НАН Беларуси, д-р техн. наук, профессор А.А. Шипко

Редакционная коллегия:

Главный редактор ректор, д-р техн. наук И.В. Войтов
Члены редколлегии: Почетный ректор, проф., канд. хим. наук
И.М. Жарский
зав. кафедрой ХТЭХПиМЭТ, доц.,
канд. техн. наук А.А. Черник

ISBN 978-985-530-570-6

© УО "Белорусский государственный технологический университет", 2016

ОРГКОМИТЕТ

Председатель

ВОЙТОВ И.В. – ректор Белорусского государственного технологического университета, д-р техн. наук

Заместитель председателя

ЖАРСКИЙ И.М. – Почетный ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор

Члены оргкомитета

ВИТЯЗЬ П.А. – руководитель аппарата НАН Беларуси, академик

ВОРОБЬЕВА Т.Н. – д-р хим. наук, профессор кафедры неорганической химии БГУ

ГАЕВСКАЯ Т.В. - директор НИИ Физико-химических проблем БГУ, канд. хим. наук, доцент

ДОМОТЕНКО Ф.А. -генеральный директор ОАО «МТЗ»

ДОРМЕШКИН О.Б. – проректор по научной работе БГТУ, профессор, д-р техн. наук

КАТЕРИНИЧ Д.С. – генеральный директор ОАО «Минский автомобильный завод»

КИСТЕНЬ М.Н. – директор ОАО «УПНР»

КОНСТАНТИНОВ В.М. –зав. кафедрой материалы в машиностроении БНТУ, д-р техн. наук, профессор

КУКАРЕКО В.А. – д-р ф-м. наук, начальник «Центра структурных исследований и трибо-механических испытаний материалов и изделий в машиностроении» ГНУ ОИМ НАН Беларуси

КУЛАК А.И. – директор ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси, член-корреспондент НАН Беларуси, д-р хим. наук, профессор

ЛАЗОВСКИЙ А.В. – директор ООО «Стеклопласт», г. Гродно

ЛОСЬ А.И. – начальник проектно-технологического бюро отдела защитных покрытий управления главного технолога ОАО «МТЗ»

ПАНТЕЛЕЕНКО Ф.И. – член-корреспондент НАН Беларуси, д-р техн. наук, профессор

ПРОКОПЧУК Н.Р. – профессор кафедры ТНС и ППМ БГТУ, член-корреспондент НАН Беларуси, д-р техн. наук, профессор

СТРЕЛЬЦОВ Е.А. –зав. кафедрой электрохимии БГУ, д-р хим. наук, профессор

ХМЫЛЬ А.А. – профессор кафедры электроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, д-р техн. наук, профессор

ШИПКО А.А. – заместитель начальника ГНУ «Объединенного института машиностроения» НАН Беларуси, д-р техн. наук, профессор

ШУМИЛО В.С. – генеральный директор ЗАО «Атлант»

ЧЕРНИК А.А. – зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ, канд. хим. наук, доцент

ЧЕРНИК Е.О. – зав. сектором ИНВОНД

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ОРГКОМИТЕТ

- Цивадзе А. Ю. – академик РАН (ИФХЭ РАН, Москва, РФ)
Агафонов Д. В. – канд. техн. наук, доцент (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, РФ)
Балмасов А. В. – д-р техн. наук, профессор (ИГХТУ, Иваново, РФ)
Барсуков В. З. – д-р хим. наук, профессор (КНУТД, Киев, Украина)
Белкин П. Н. – д-р техн. наук, профессор (КГУ, Кострома, РФ)
Бойко Т. В. – канд. техн. наук, доцент (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)
Ваграмян Т. А. – д-р техн. наук, профессор (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ)
Гириин О. Б. – д-р техн. наук, профессор (УГХТУ, Днепропетровск, РФ)
Гордиенко П. С. – д-р техн. наук, профессор (ИХ ДВО РАН, Владивосток, РФ)
Грагеда Марио – профессор (Антофагаста, Чили)
Дедюхин А. Е. – канд. хим. наук (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, РФ)
Дейнеко Л. Н. – д-р техн. наук, профессор (НМетАУ, Днепропетровск, Украина)
Пан Джишан – профессор (КТН, Стокгольм, Швеция)
Добровольски Пранцишкус Римгаудас – д-р хим. наук, профессор (ЗАО «Экохе-
мета», Вильнюс, Литва)
Зайков Ю. П. – д-р хим. наук, профессор (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, РФ)
Ившин Я. В. – д-р хим. наук, профессор (КНИТУ, Казань, РФ)
Климов Е. С. – д-р хим. наук, профессор (УлГТУ, Ульяновск, РФ)
Колесников В. А. – д-р техн. наук, профессор (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Моск-
ва, РФ)
Колзунова Л. Г. – д-р хим. наук (ИХ ДВО РАН, Владивосток, РФ)
Кошель Н. Д. – д-р хим. наук, профессор (УГХТУ, Днепропетровск, Украина)
Кузнецов С. А. – д-р хим. наук, профессор (ИХТРЕМС КНЦ РАН, Апатиты, РФ)
Линючёва О. В. – д-р техн. наук, профессор (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)
Липкин М. С. – д-р техн. наук, профессор (ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск, РФ)
Лобода П. И. – д-р техн. наук, профессор (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)
Маслий А. И. – д-р хим. наук, профессор (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, РФ)
Нараев В.Н. – д-р хим. наук, профессор (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, РФ)
Нефедов В. Г. – д-р техн. наук, профессор (УГХТУ, Днепропетровск, Украина)
Новиков В. Т. – канд. хим. наук, профессор (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ)
Останина Т. Н. – д-р хим. наук, профессор (УрФУ имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, РФ)
Плаван В. П. – д-р техн. наук, профессор (КНУТД, Киев, Украина)
Савостьянов А. П. – д-р техн. наук, профессор (ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск, РФ)
Свидерский В. А. – д-р техн. наук, профессор (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)
Смирнова Н. В. – д-р хим. наук, профессор (ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск, РФ)
Сосновская Н. Г. – канд. техн. наук, доцент (АГТА, Ангарск, РФ)
Тульский Г. Г. – д-р техн. наук, профессор (НТУ ХПИ, Харьков, Украина)
Ушак Светлана – профессор (Антофагаста, Чили)
Чернашеюс Олега – профессор (Вильнюс, Литва)
Чигиринец Е. Э. – д-р техн. наук, профессор (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)
Шатульский А. А. – д-р техн. наук, профессор (РГАТУ, Рыбинск, РФ)
Шеханов Р. Ф. – канд. техн. наук, доцент (ИГХТУ, Иваново, РФ)

Сборник составлен по материалам докладов международной научно-технической конференции. В представленных материалах отражены современные технологии нанесения гальванических покрытий и других технологических составляющих процесса, разработки создания нового и модернизации действующего гальванического оборудования, его составных частей, альтернативные процессы нанесения защитных, декоративных и функциональных покрытий. В докладах рассмотрены актуальные проблемы переработки, утилизации и регенерации сточных вод, шламов гальванических производств. Представлены современные подходы по разработке оборудования для проведения электрохимических процессов.

Большое количество докладов на данной конференции посвящено вопросам защиты от коррозии, как в атмосферных условиях, так и под воздействием различных промышленных условий. В материалах нашли отражение актуальные вопросы в области химических источников тока, как литиевых, так и высокотемпературных топливных элементов. Данные научные направления являются сейчас крайне актуальными как в Республике Беларусь, так и в мире.

Разработка, производство и применение современных источников тока являются основными направлениями в концепции Союзного Государства «Зеленая энергетика», которая также была представлена на данной конференции.

Новые разработки в области электрохимических процессов и технологий невозможны без наноразмерных и наноструктурированных материалов, обеспечивающих высокие характеристики топливных элементов, систем защиты от коррозии, современных сенсоров, гальванических покрытий. Исследования в данных областях также представлены в сборнике докладов.

В работе конференции приняли участие ученые Беларуси, России, Украины, Литвы, Чили, Швеции, Израиля.

Состоявшиеся на конференции активные обсуждения сделанных докладов и дискуссии по вышеперечисленным вопросам будут способствовать дальнейшему развитию как фундаментальных, так и прикладных научных исследований в области электрохимии.

Председатель организационного комитета
Международной научно-технической
конференции, ректор БГТУ

И.В. Войтов

Н.В. Богуш, Л.К. Кушнер,
А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук,
(БГУИР, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА И РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ СЕРЕБРО-ВОЛЬФРАМ

Одним из путей повышения износо- и электроэрозионной стойкости, а также срока службы высоковольтных электрических контактов является получение электрохимических покрытий на основе высокопроводящего металла серебра и тугоплавких металлов, в частности, вольфрама. Согласно диаграмме состояний эти металлы не взаимодействуют друг с другом ни в твердом, ни в жидком виде и, следовательно, удельное электрическое сопротивление композиции не должно значительно возрасти. Для соосаждения серебра и вольфрама использован сульфатноаммиачный электролит, содержащий (г/л): AgNO_3 – 35, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 170, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ – 1,5-35, NH_4OH (25 %) до $\text{pH}=9-10$. Электроосаждение покрытий на основе Ag-W проводили на постоянном и периодическом токе частотой 1-1000 Гц при скважности 1,25-5.

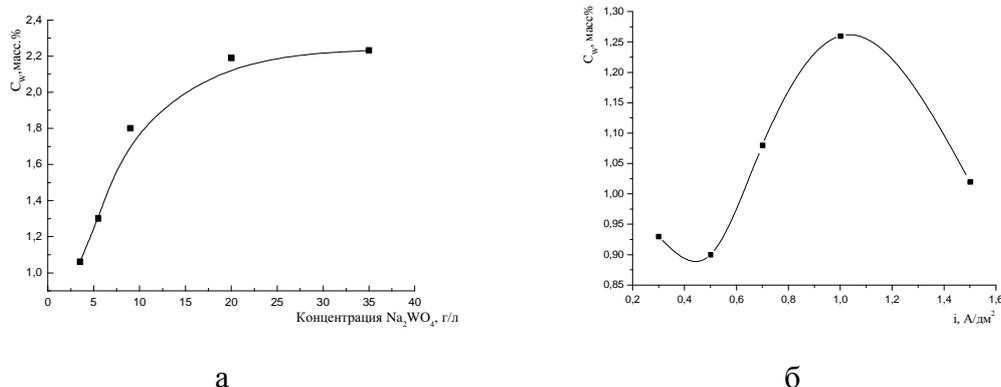
Анализ известного фактического материала [1, 2] показывает, что включение вольфрама в состав катодного осадка возможно несколькими путями. Первый из них – электрохимическое восстановление ионов WO_4^{2-} на катоде. Возможные продукты реакций: WO_5 , WO_2 , W. Учитывая значение pH электролита, термодинамически более вероятна реакция разряда до металлического вольфрама. Однако экспериментально полученные значения выхода по току противоречат допущению о возможности электрохимического восстановления вольфрама.

Вероятен также адсорбционный путь включения вольфрама в состав катодного осадка без участия ионов WO_4^{2-} в токообразующей реакции. Адсорбция ионов WO_4^{2-} на поверхности серебра подтверждается повышением катодной и анодной поляризации при незначительном изменении равновесного потенциала, существованием полупериодической зависимости между концентрацией вольфрама в электролите и количеством его в осадке. Исходя из данных химического анализа покрытия, можно предположить, что ионы WO_4^{2-} разряжаются на катоде по каталитической электрохимической реакции с участием ионов серебра.

В пользу адсорбционного механизма включения вольфрама в серебряный осадок [3] свидетельствует рост выхода по току при введении в состав электролита серебрения соли вольфрама, который увеличивается с ростом концентрации и значительно превышает 100%.

Рентгеноструктурные исследования показали, что в зависимости от концентрации вольфрама в электролите и в осадке обнаружены фазы гексагонального серебра, видимо, стабилизированного вольфрамом, и смешанного оксида вольфрама и серебра. Аналогичные результаты получены при исследовании химически осажденных покрытий серебро-вольфрам [4]. Исследование элементного состава пленок Ag-W методами РФС (рентгеннофлуоресцентная спектроскопия) и энергодисперсионного микроанализа показало, что они содержат главным образом серебро, вольфрам и кислород. Показано, что вольфрам присутствует в пленке главным образом в форме WO_x .

Как показали проведенные исследования, состав покрытий зависит от содержания в электролите соли вольфрама и режима электролиза. С увеличением концентрации вольфрамата натрия в электролите от 1,5 до 35 г/л его содержание в осадке возрастает от 0,85 до 2,23 масс.% (рисунок 1.а). Между содержанием вольфрама в электролите и осадке при постоянной концентрации серебра существует полулогарифмическая зависимость, при переходе к растворам с высокой концентрацией соли вольфрама ход зависимости резко меняется и приближается к линейной.



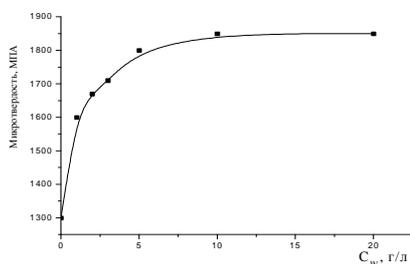
а
б
Рисунок 1 – Влияние содержания $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в электролите (а); $i=0,7$ A/dm², и плотности тока (б) при 3,5 г/л $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ на состав осадков

С точки зрения адсорбционного механизма включения вольфрама в катодный осадок, снижение содержания вольфрама в покрытиях при превышении плотности тока 1 A/dm² (рисунок 1.б), по-видимому, объясняется тем, что скорость адсорбции вольфрамат-

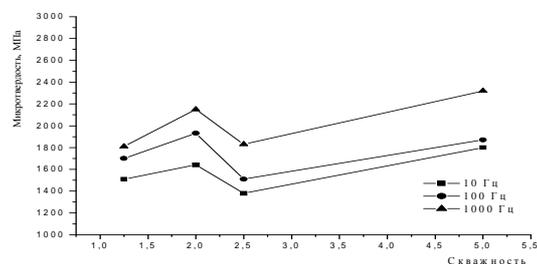
ионов на поверхности свежесозданного серебра начинает отставать от скорости роста осаждающегося металла.

Использование для осаждения импульсного тока приводит к росту содержания вольфрама в осадке в 1,1-2 раза, за исключением частоты 100 Гц. Состав покрытий, полученных на реверсированном токе, мало зависит от его параметров но содержание W в 1,5-1,8 раз выше, чем на постоянном токе. Электроосаждение в ультразвуковом поле показало, что сростом интенсивности ультразвука происходит увеличение содержания вольфрама и кислорода в осадке и уменьшение размера зерна.

С увеличением концентрации вольфрамата натрия в электролите до 35 г/л наблюдается рост микротвердости осадков до 1700-1850 МПа по сравнению с 800-1200 МПа для серебра. Максимальное значение твердости получено при 9 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 2.а). Микротвердость возрастает до 2160 МПа с увеличением частоты импульсного тока до 1000 Гц, что связано с уменьшением размера зерна. Наибольшая твердость получена при скважности 5 (2320 МПа) (рисунок 2.б), наименьшая - при 2,5(1380 МПа), что соответствует наиболее равновесным условиям формирования осадков и минимальным внутренним напряжениям. Микротвердость увеличивается с ростом частоты реверсированного тока с максимумом при $\tau_{\text{пр}}:\tau_{\text{обр}}=10:1$ мс.



а



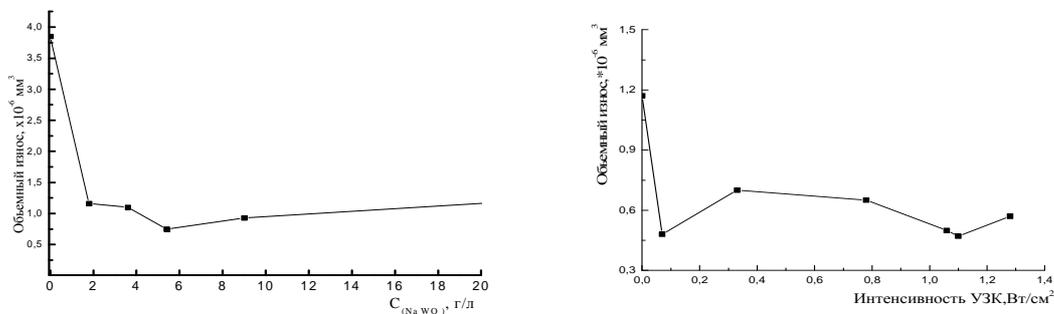
б

Рисунок 2 – Влияние состава электролита (а) и параметров импульсного тока (б) при 3,5 г/л $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ на микротвердость покрытий; $i_{\text{ср}} = 0,7$ А/дм²

Введение в состав электролита серебрения соли вольфрама приводит к увеличению износостойкости покрытий в 3–5 раз (рисунок 3). Величина объемного износа возрастает с повышением плотности тока от 0,83 до $1,65 \times 10^{-6}$ мм³. Коэффициент трения снижается от 0,31 для серебряного покрытия до 0,14-0,20 для осадков Ag-W. На периодическом токе наименьшие значения объемного износа получены при реверсировании тока.

В зависимости от параметров периодического тока величина объемного износа изменяется от 0,54 до $6,67 \times 10^{-6}$ мм³. Наиболее изно-

состойкие покрытия получены при частоте 100 Гц и скважности 1,25 ($0,54 \times 10^{-6} \text{ мм}^3$) и на реверсированном токе при соотношении длительностей прямого и обратного тока 10:1. Их износостойкость в 4-7 раз превышает износостойкость серебряных осадков.



а б
Рисунок 3 – Влияние состава электролита (а) и ультразвука (б) на износостойкость осадков серебро-вольфрам; $i=0,7 \text{ А/дм}^2$

Электроосаждение при воздействии ультразвука позволило формировать полублестящие мелкокристаллические осадки с износостойкостью, в 1,5-2,2 раза превышающей износостойкость покрытий, полученных на постоянном токе.

Оптимизированы нестационарные режимы получения износостойких и коррозионностойких серебряных покрытий с низким коэффициентом трения и пористостью, обеспечивающих увеличение срока службы высоковольтных электрических контактов и экономию серебра.

ЛИТЕРАТУРА

1 Васько, А.Т. Электрохимия вольфрама / А.Т. Васько. Киев: Техника, 1969.

2 Никитина, А.А. Электролитическое выделение сплавов рений – вольфрам / А.А. Никитина, З.М.Соминская, А.Т. Ваграмян// Электрохимия. – 1968. – Т.4. – №1.– С. 82.

3 Л.К. Кушнер, Н.В. Богуш, А.А. Хмыль// Материалы докладов IX МНТК «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, СВАРКА», 28-29 сентября 2010 г. Минск, Беларусь. С. 182–183.

4 Shacham-Diamand, Y. Alternative materials for ULSI and MEMS metallization / Y. Shacham-Diamand, N. Croitoru, A. Inberg, Y. Sverdlov, V. Dubin and V. Bogush // Microelectronic packaging, Taylor & Francis.– 2004. – P.111–148.

А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук;

И.И. Кузьмар, канд. техн. наук, Л.К. Кушнер (БГУИР, г. Минск)

Л.И. Степанова, канд. хим. наук (БГУ, г. Минск)

С.К. Лазарук, д-р техн. наук А.В. Долбик (БГУИР, г. Минск)

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ПЕРЕХОДНЫХ ОТВЕРСТИЙ В КРЕМНИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТОКОПРОВОДЯЩИХ МЕЖСОЕДИНЕНИЙ

Трехмерная (3D) интеграция является одним из путей развития конструкции ИС, обеспечивающим более высокий уровень функциональности при минимальных размерах и максимальном быстродействии. Переход от планарного расположения элементов к объемному благодаря их вертикальному размещению позволяет повысить плотность монтажа и способствовать многократному сокращению затрат на производство ИС. Наиболее перспективны изделия, интегрированные на уровне полупроводниковых пластин и кристаллов с переходными отверстиями (TSV-технология). Использование TSV-технологии (Through Silicon Via) формирования трехмерных интегральных схем на основе их сборки в стек и заполнения металлом переходных отверстий в кремнии позволило убрать операцию разварки из технологической цепочки, не только обеспечив максимально возможный на сегодняшний день уровень интеграции ИС, но и снижение трудоемкости сборки, повышение быстродействия и снижение энергопотребления систем.

Для формирования межсоединений элементов ИС авторами использованы процессы электрохимического и химического осаждения металлов и сплавов из растворов, которые представляются весьма перспективными вследствие простоты, низкой стоимости оборудования для их реализации, селективности осаждения, возможности управления составом, физико-химическими и функциональными характеристиками осадков за счет введения в электролит специальных добавок и изменения режима электролиза.

Формирование кремниевых кристаллов с упорядоченными глубокими отверстиями диаметром 5 мкм и глубиной 20-60 мкм проводили методом анодного травления кремния с последующим электрохимическим окислением поверхности. В отличие от традиционно используемых для нанесения барьерных (Ti, TiN, TaN) и затравочных (Au, TiW/Cu, Cu, W) слоев методов напыления либо физического осаждения из газовой фазы для формирования барьерно-затравочного слоя, препятствующего диффузии меди в объем кремния, и для улучшения адгезии было использовано химическое осаждение сплавов Ni-P [1]. Дополнительное введение в никель-фосфорные сплавы вольфрама при осаждении пленок Ni-W-P приводит к повышению термостойкости,

более стабильным резистивным параметрам при термообработке и пониженному коэффициенту термического сопротивления. Авторами экспериментально обоснованы оптимальные условия формирования химически осажденных пленок Ni-W-P толщиной 100-120 нм на поверхности диоксида кремния. Показано, что удовлетворительная прочность сцепления пленки сплава с полупроводником достигается только при ее осаждении на предварительно сформированную из водных растворов и термообработанную пленку Ni-P толщиной ~ 30 нм. Методом Оже-спектроскопии с ионным травлением показано, что двухслойные пленки Ni-P÷Ni-W-P тормозят термостимулируемую диффузию меди в объем полупроводника.

Важнейшей задачей электрохимического осаждения является бездефектное заполнение медью сформированных отверстий в межслойном диэлектрике. Электроосаждение меди проводили в сульфатном электролите, содержащем сернокислую медь, серную кислоту и хлорид-ион, концентрация которых зависела от геометрических размеров отверстий. При осаждении меди в отверстия на постоянном токенеоднородные условия диффузии, обусловленные неоднородным распределением плотности тока, которая во много раз выше на углах, чем в глубине, приводят к тому, что глухие отверстия зарастают, так и не заполняясь изнутри. В результате в отверстиях образуются пустоты, которые могут приводить к выходу из строя систем металлизации в процессе работы схем.

Условием беспустотного заполнения отверстий является превышение скорости осаждения меди внутри отверстия над скоростью меднения на его вершине и внешней поверхности, что обеспечивается электроосаждением с применением специальных добавок. Использование замедляющих и ускоряющих добавок, создающих барьерный слой в местах наибольших градиентов (на поверхности и углах), ингибирует там осаждение и ускоряет рост меди [2]. Скорость осаждения меди зависит от степени покрытия поверхности ингибитором и ускорителем.

Исследование кинетики электродных процессов при электроосаждении меди в присутствии выравнивающих добавок показало, что введение в состав электролита меднения полиэтиленгликоля (ингибитора) приводит к повышению катодной поляризации (рис. 1а). Являясь поверхностно-активным веществом, он облегчает проникновение электролита в узкие отверстия и смачивание стенок электролитом, позволяет повысить равномерность распределения осадка за счет облегчения условий массопереноса. Он адсорбируется на поверхности и формирует пассивирующий слой в присутствии ионов хлора, что и способствует формированию

мелкокристаллических покрытий, замедляя процесс заполнения отверстий.

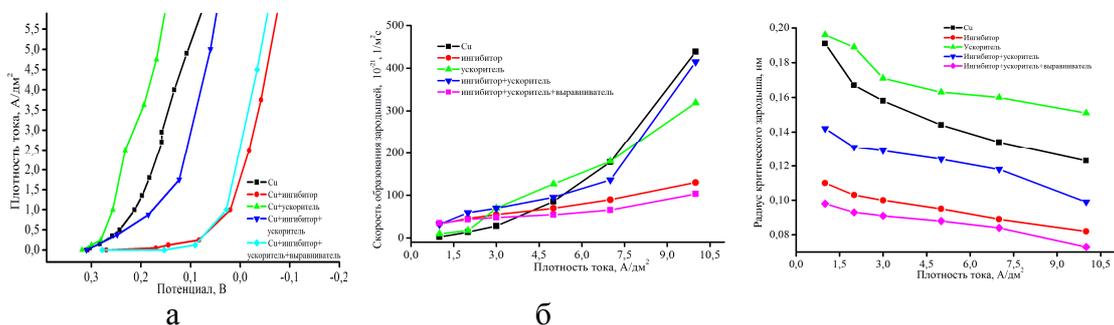


Рисунок 1 – Влияние состава электролита меднения на катодную поляризацию процесса осаждения (а) и параметры зародышеобразования (б, в) медных осадков

Ускоритель (бис(3-сульфопропил)дисульфид)облегчает разряд ионов меди, повышает предельный ток и снижает катодную поляризацию. Он увеличивает скорость осаждения покрытия вследствие каталитического стимулирования процесса адсорбции ионов меди поверхностными промежуточными комплексами, также уменьшая блокировку поверхности ингибитором. В процессе электролиза ускоритель разлагается с образованием продуктов, ускоряющих процесс осаждения еще в большей степени.

Степень покрытия поверхности катода ускоряющей добавкой благодаря высокому коэффициенту диффузии и медленной абсорбции увеличивается при осаждении меди в отверстия, где происходит уменьшение эффективной поверхности, приводящее к увеличению степени покрытия ингибитором по сравнению с плоской поверхностью. Поверхностная концентрация ингибитора обратно пропорциональна концентрации ускорителя, поэтому ингибиторы преимущественно пассивируют внешнюю часть окон, что приводит к осаждению снизу-вверх. Выравниватель повышает катодную поляризацию процесса осаждения и, накапливаясь преимущественно возле отрицательно заряженных участков с наибольшей напряженностью электрического поля на катоде (в верхних углах и на выступах поверхности), подавляет процесс осаждения меди и деактивирует молекулы ускорителя на поверхности [2].

Для электролита с выравнивающими добавками был обнаружен рост поляризации с перемешиванием электролита, повышающийся с увеличением скорости перемешивания, т. е. ускорение подачи добавок привело к усилению ингибирования процесса, что подтверждает адсорбционно-диффузионный механизм выравнивания поверхности. Расчет относительной выравнивающей способности показал, что в от-

личие от электролита без добавок, обеспечивающего выравнивание только при очень низких плотностях тока, используемый электролит обладает выравнивающей способностью и может быть использован при заполнении глухих отверстий.

Исследование закономерностей процесса зародышеобразования показало, что добавки снижают энергию образования и размер, а также увеличивают скорость образования зародышей и химическое сродство с подложкой (рис.1 б, в).

На рис. 2 приведены примеры заполнения отверстий. Для заполнения отверстий с большим аспектным отношением (> 5) разработаны программные режимы осаждения меди с постепенным увеличением плотности тока от 0,1 до 0,5-1 А/дм², а также использовано электроосаждение на реверсированном токе.

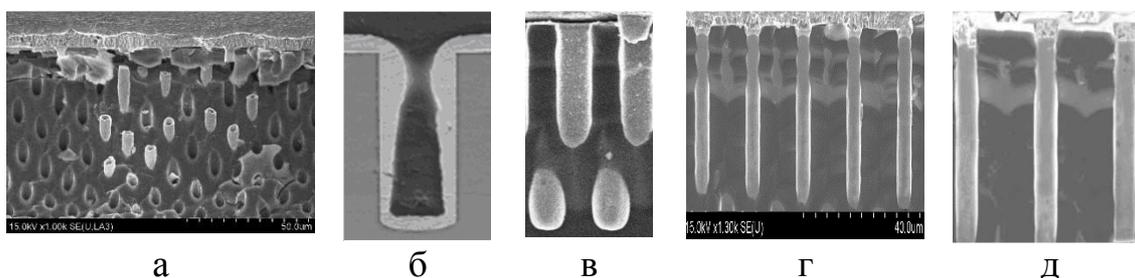


Рисунок 2 – Влияние состава электролита меднения на заполнение отверстий: а, б – в отсутствии добавок, в-д – в электролите с добавками, д – на реверсированном токе

На основании проведенных исследований оптимизирован состав электролита меднения и отработаны программные режимы электрохимического заполнения медью переходных отверстий в кремнии при создании межсоединений.

ЛИТЕРАТУРА

1 Степанова, Л. И. Формирование и металлизация сквозных пор в кремниевых подложках для трехмерных токопроводящих межсоединений / Л. И. Степанова, Т. И. Бодрых, С. К. Лазарук, А. В. Долбик, В. А. Лабунов // Материалы докладов 5-ой МНТК «Материалы и структуры современной электроники», 10–11 октября 2012 г., Минск, Беларусь. – 2012. – С. 94-97.

2 Wiley, M.J. J Electrochemical Society / Wiley M.J., West A.C. // 154(3), 2007.

3 Хмыль, А.А. Металлизация отверстий при создании межсоединений элементов ИМС / А.А. Хмыль, Л.К. Кушнер, И.И. Кузьмар, Л.И. Степанова, С.К. Лазарук, В.К. Василец // Сборник материалов Белорусско-Китайского молодежного инновационного форума "Новые горизонты 2015", 26-27 ноября 2015 года, г. Минск, Республика Беларусь. – С. – 202-203.

**ПРИМЕНЕНИЕМ ИНДУКЦИОННОГО
НАГРЕВА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЙ
ТЕРМОДИФФУЗИОННОГО ЦИНКОВАНИЯ В ПОРОШКОВЫХ
НАСЫЩАЮЩИХ СРЕДАХ**

Одним из наиболее перспективных направлений антикоррозионной защиты на основе цинка является использование индукционного нагрева для формирования цинковых покрытий и диффузионных слоев. При реализации стандартных процессов термодиффузионного цинкования в порошковых насыщающих средах (ТДС) с использованием печного нагрева значительные энергозатраты тратятся на прогрев садки с порошковой насыщающей смесью, а так же самой реторты, что снижает эффективность технологий в производственных условиях. Применение индукционного нагрева позволит увеличить скорость прогрева контейнера для насыщения, в значительной степени сократив общее время цинкования и энергозатраты на термообработку [1, 2]. Следует отметить, что, данные технологии все еще не получили достаточного практического применения. Связано это с недостатком исследований ряда процессов, протекающих при индукционном нагреве в условиях порошковых насыщающих сред. Не изучена кинетика роста и особенности строения диффузионных слоев, формируемых при кратковременных выдержках до 30 секунд, при которых в максимальной степени реализуются преимущества скоростного индукционного нагрева. Не разработаны достаточно простые и надежные приемы и устройства для осуществления процессов диффузионного насыщения в условиях производства на машиностроительных предприятиях. Тем не менее, потенциальные возможности диффузионного цинкования в плане интенсификации ХТО оцениваются достаточно высоко, что обусловлено сокращением длительности прогрева садки, увеличением производительности труда, и уменьшением энергозатрат. Последние факторы особенно актуальны в современных белорусских условиях.

Согласно данным [3], использование способа диффузионного цинкования в электромагнитном поле целесообразно для широкой номенклатуры обрабатываемых изделий при сохранении качества защитного покрытия, в то время как традиционные технологии цинкования в расплавах не обеспечивают в ряде случаев требуемого уровня эксплуатационных характеристик формируемого на изделии покрытия. Связано это с различием в фазовом составе диффузионных слоев, формируемых на изделии. Принципиальной особенностью способа

термодиффузионного цинкования в электромагнитном поле является целенаправленное создание значительного температурного градиента с его убыванием вглубь шихты. Более высокая, в сравнении с радиационным нагревом, температура вблизи поверхности цинкуемых изделий обеспечивает значительное активирующее воздействие как на стальную поверхность, так и на порошковую цинксодержащую среду [3]. В результате чего, возникают быстротекающие двухсторонние процессы диффузии железа в цинк и цинка в железо с образованием интерметаллических соединений. При этом, сформированный цинковый слой имеет гомогенизированную структуру и не содержит хрупкую столбчатого вида ζ -фазу [3].

Выполненный анализ свидетельствует, что в сравнение с классическими методами формирования защитных покрытий на основе цинка, технологии термодиффузионного цинкования в электромагнитном поле обеспечивают:

- нанесение ультрадисперсных защитных покрытий повышенной коррозионной стойкости и механической прочности;
- получение по всей покрываемой площади равномерного гомогенизированного покрытия требуемой стойкости к коррозии, жаростойкости, ударной вязкости и твердости с высоким сопротивлением абразивному изнашиванию;
- получение диффузионного слоя в широком интервале толщин (от 6 до 300 мкм) с высокой регулируемостью и равномерностью;
- восстановление защитного покрывного слоя в случае его повреждения;
- увеличение срока эксплуатации изделий по сравнению с ресурсом работы изделий, покрытых традиционным способом термодиффузионного цинкования;
- сохранение при цинковании резьбовых соединений геометрии, профиля и диаметра резьбы;
- сокращение вредных выбросов в окружающую среду.

Определяющим фактором вышеуказанных преимуществ является значительное отличие структуры обсуждаемых слоев. На рисунках 3 (а, б) приведено сравнение структур защитных слоев, получаемых при цинковании в расплавах и при диффузионном цинковании в электромагнитном поле с использованием токов высокой частоты.

Таким образом, на основании проведенного анализа термодиффузионное цинкование с применением индукционного нагрева имеет ряд преимуществ связанных как с производительностью применяемого способа нагрева, обеспечивающего меньшие энергозатраты, так и с особенностями формируемого на изделии диффузионного слоя, обладающего более высокими эксплуатационными характеристиками в

сравнении с покрытиями, наносимыми традиционными методами цинкования.

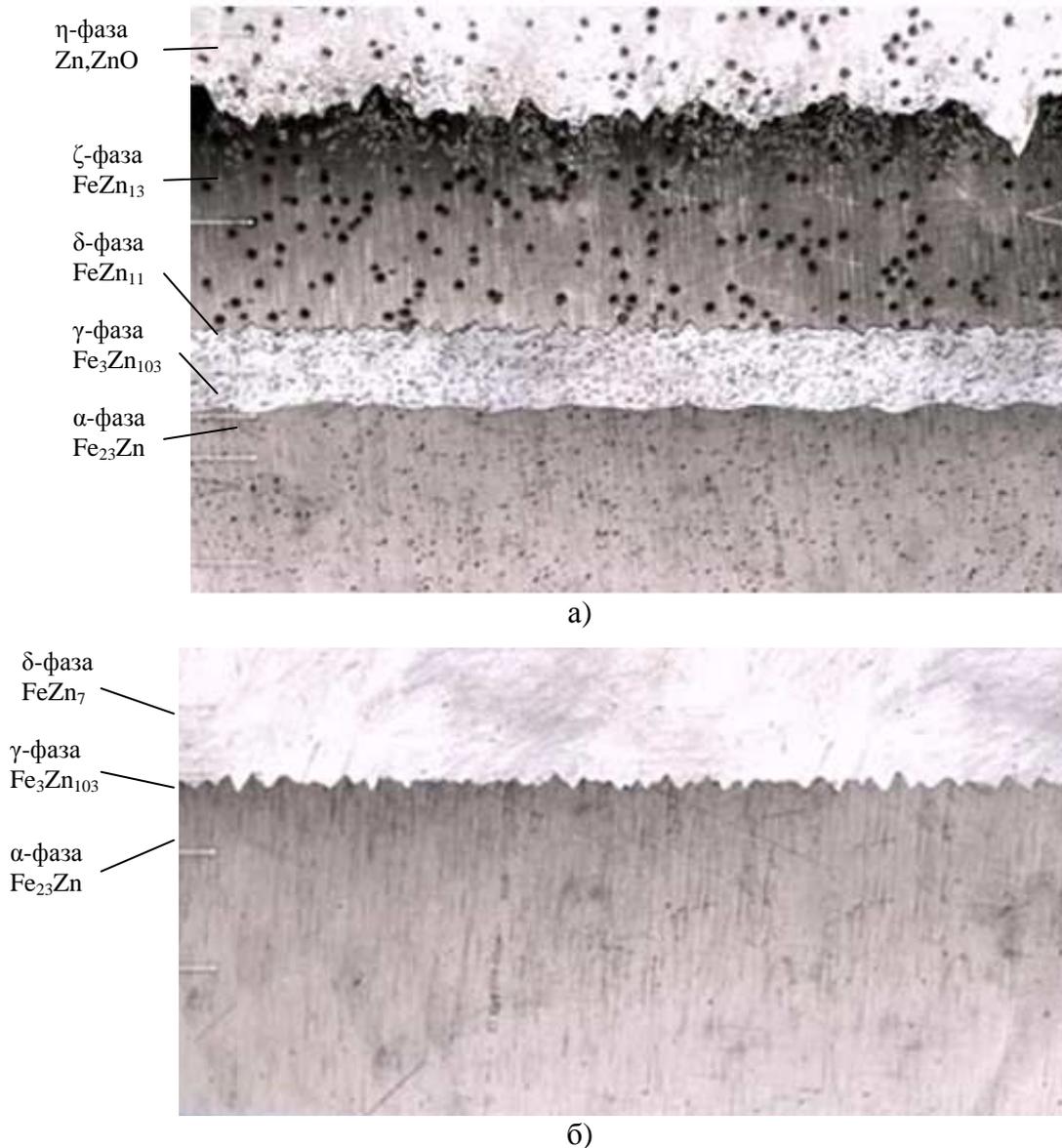


Рисунок 3 – Сравнение структуры цинковых диффузионных слоев, полученных при цинковании в расплавах (горячее цинкование) (а) и цинковании в электромагнитном поле с применением индукционного нагрева (б) [3]

В сравнение с традиционными способами формирования цинковых интерметаллидных диффузионных слоев индукционное термодиффузионное цинкование позволяет формировать цинковые диффузионные слои с преимущественным формированием δ-фазы в поверхностной зоне насыщаемого изделия, обладающей наиболее выгодной совокупностью эксплуатационных характеристик (сочетание параметров микротвердости, пластичности и коррозионной стойкости).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурченко П.С. Упрочнение при индукционном нагреве и управляемом охлаждении. - Гомель: ИММС НАНБ, 1999 г. – 193 с.
2. Теория и технология химико-термической обработки: учеб. пособие/ Л.Г. Ворошнин, О.Л. Менделеева, В.А. Сметкин. – М.: Новое знание; 2010. – 304 с.
3. ОАО "ВИАСМ" [Электронный ресурс] / Новый способ нанесения защитных покрытий. Режим доступа: http://www.viasm.ru/novyi_sposob.htm Дата доступа: 1

УДК 621.9.047.4

Л.И. Степанова, доц., канд. хим наук; С.С. Перевозников, научн. сотр.
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)
Т.В. Богдашич, нач. отдела. печ. плат;
А.Л. Пархимович, нач. техбюро фотогальванохимии
(ОАО «Минский часовой завод»)

НОВЫЙ ПРОЦЕСС СЕЛЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ ОЛОВЯННОГО МЕТАЛЛОРЕЗИСТА С ПОВЕРХНОСТИ МЕДНЫХ ПРОВОДНИКОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Металло-резистивное покрытие из чистого олова или сплава олово-свинец защищает поверхность меди в процессе формирования рисунков печатных плат при вытравливании медной фольги в специальных электролитах. После формирования рисунка его селективно удаляют с поверхности меди, что позволяет проводить дальнейшие операции. Для удаления олова или его сплавов с поверхности меди в настоящее время используются в основном два типа растворов: на основе азотной кислоты и нитрата железа или на основе борфтористоводородной кислоты и пероксида водорода [1-5]. В настоящее время рядом зарубежных фирм предлагается достаточно большое количество растворов для селективного удаления олова и предприятия РБ, производящие печатные платы, вынуждены приобретать их за валюту.

Цель данного исследования – разработка нового процесса селективного удаления олова с поверхности медных проводников печатных плат в растворе на основе азотной кислоты и нитрата железа, характеризующегося высокой скоростью травления олова при низкой скорости растворения меди и более низкой стоимостью в сравнении скупаемыми за рубежом Республики растворами.

Олово и медь легко растворяются в азотной кислоте высокой концентрации с образованием оловянной кислоты и нитрата меди соответственно. Процесс растворения в обоих случаях протекает с ак-

тивным выделением оксидов азота, поскольку первичным продуктом реакции является малоустойчивая азотистая кислота. Обе реакции являются экзотермическими.

Для снижения скоростей растворения меди и разогрева раствора в процессе травления, а также блокирования выделения токсичных оксидов азота в литературе предлагается вводить в его объем так называемый стабилизатор-ингибитор (СИ), например сульфамат аммония [1-4], реагирующий с азотистой кислотой с выделением азота и образованием серной кислоты. Аналогичное действие, согласно патентным данным [1-3], оказывают другие аминопроизводные сульфокислот, например сульфамид, сульфаниламид, а также такие соединения как 3-амино-5-метилизоксазол, 4-амино-1,2,3-изоксазол и др.

В результате предварительных исследований установлен диапазон оптимальных концентраций основных компонентов раствора травления — азотной кислоты и нитрата железа, вводимого в раствор для растворения интерметаллида Cu-Sn (неизбежно образующегося на границе раздела между двумя металлами), что позволяет проводить процесс травления с достаточно высокой скоростью (до 5–7 мкм/мин). Отметим, что предлагаемый состав заметно отличается от приводимых в литературе большим в 1.4–1.7 раз содержанием азотной кислоты и меньшим в 1.9–2.3 раза содержанием дорогостоящего нитрата железа (III). Показано, что для получения розовой полублестящей поверхности меди после удаления олова в раствор целесообразно вводить ингибитор коррозии меди и хлорид-ион. В качестве стабилизатора-ингибитора (СИ) авторами вместо сульфамата аммония используется одно из аминопроизводных сульфокислоты. Таким образом, в результате предварительных исследований был предложен состав, содержащий комплекс добавок, включающий азотсодержащий гетероциклический ингибитор коррозии меди – бензотриазол (БТА), стабилизатор-ингибитор (СИ) и хлорид ион, причем последний предлагается вводить в раствор не в виде соляной кислоты, как рекомендовано в литературе, а в составе хлорида железа, что позволяет заменить часть дорогостоящего азотнокислого железа на более дешевый хлорид без ухудшения характеристик травителя.

Анализ результатов, полученных при варьировании состава раствора травления, показал: 1) в отсутствие добавок скорость растворения олова достаточно высока, но высока и скорость растворения меди, а скорость разогрева раствора (загрузка 4 дм²/л) достигает 1.5 °С /мин; 2) введение в раствор травления только БТА хотя и приводит к некоторому снижению скорости растворения меди, но практически не оказывает влияния на скорость разогрева раствора; 3) использование в составе раствора СИ в отсутствие БТА гарантирует снижение как скоро-

сти растворения меди, так и разогрева раствора, но поверхность меди после травления выглядит матовой и окисленной; 4) только совместное введение БТА и СИ при оптимальном соотношении их концентраций гарантирует низкую скорость растворения меди, незначительный разогрев раствора в процессе травления и получение светлой полублестящей поверхности меди; 5) концентрацию азотной кислоты в растворе желательно поддерживать на уровне 4.5–5.0 мол/л при более высокой концентрации возрастает скорость травления олова, но еще более заметно – меди, при более низкой существенно снижается скорость растворения олова, что вряд ли целесообразно; 6) повышение концентрации СИ в сравнении с оптимальной практически не изменяет параметры работы раствора, снижение этой концентрации приводит к увеличению скорости растворения меди и более интенсивному разогреву раствора; 7) снижение концентрации бензотриазола в присутствии СИ приводит к ухудшению внешнего вида поверхности меди при практически тех же других характеристиках раствора в сравнении с раствором оптимального состава; 8) замена СИ на сульфат аммония в рекомендуемом составе не позволяет получить хорошее качество поверхности меди после травления.

Совокупность всех полученных результатов позволяет рекомендовать в качестве оптимального раствор состава (моль/л): HNO_3 – 0.5, ион Fe(III) – 0.18, хлорид-ион – 0.22, БТА – 0.07, СИ – 0.015. Скорости растворения олова и меди в таком растворе составляют 6.9 и 0.3 мкм/мин, а скорость разогрева раствора – 0.5 и 0.2 °C/мин соответственно. В отсутствие комплекса добавок аналогичные характеристики раствора: 7.0 и 2.5 мкм/мин и 1.5 и 0.5 °C/мин соответственно.

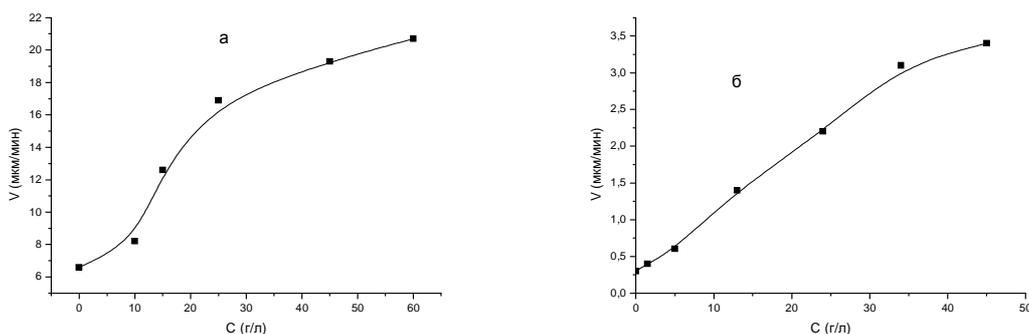


Рисунок - Зависимость скорости травления олова (а) и меди (б) от концентрации растворенных олова (а) и меди (б)

В процессе травления в растворе накапливаются ионы олова и меди, что приводит к повышению скорости растворения обоих металлов (рис.) При возрастании концентрации ионов олова от 5 до 60 г/л скорость травления возрастает более, чем в три раза, а при увеличении

концентрации ионов меди от 1.5 до 45 г/л скорость растворения меди возрастает более чем в 10 раз, однако, за счет высокой скорости травления олова можно снизить длительность процесса – и в этом случае количество растворенной меди снижается до приемлемого уровня. Рекомендуемый раствор при условии корректировки по азотной кислоте и поддержании первоначального объема раствора за счет добавления свежих порций раствора работоспособен вплоть до накопления 180—200 г/л суммы ионов олова и меди.

Наряду с металлоемкостью важной характеристикой раствора является его стоимость. Из анализа данных (табл.) следует, что рекомендованный раствор характеризуется стоимостью в 1.6 раз более низкой, чем раствор из работы [4] и в 1.4 раза ниже, чем у закупаемого за рубежом раствора фирмы MacDermid при сопоставимых или лучших параметрах процесса травления.

Таблица 3 – Стоимость и характеристики некоторых растворов

Раствор	Скорость растворения, мкм/мин		Стоимость, долл./л
	Sn	Cu	
Без добавок	7.0	2.5	0.62
В присутствии добавок	6.9	0.3	1.04
Из работы [4]	4.1	0.3	1.68
Раствор Eliminator SNH фирмы MacDermid (Голландия)	6.6	0.3	1.41

ЛИТЕРАТУРА

1. Патенты США №№ 4921571 (1990), 5219484, 5244539, 5234542, 5512201, 5741432, 5911907, 5928529, 5989449(1999), 6258294 (2001).
2. Патент Канады № 2248497 (2002)
3. Патенты России №№ 2257424 (2005), 2351689, 2470093 (2012)
4. Shaigan N., Ashrafizaden S.N. // J. Appl. Electrochem. 2006. Vol. 36. № 9. P. 1043-1049.
5. Фроленков К.Ю., Винокуров А.Ю. Кирсанова О.В. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20. № 1 С. 32-48.

УДК 669

Корешкова Е.В., доцент, канд. техн. наук; Кулемина А.А., асп.
(ТИУ, г. Тюмень)

ВЛИЯНИЕ МОЛИБДЕНА НА СТРУКТУРУ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Электроосаждение сплавов на основе железа для восстановления и упрочнения элементов конструкций и деталей машин может быть весьма эффективно. В свете последних тенденций развития гальванотехники особый интерес представляют сплавы электрохимической природы, имеющие предрасположенность к образованию аморфной структуры. Формирование подобных структур может быть связано с введением в сплав элементов, приводящих к диспергированию зерна и получению аморфной или аморфно-кристаллической структуры, что существенно влияет на изменение свойств и эксплуатационных характеристик гальванопокрытий.

Практическое применение электролитических сплавов такого рода требует чётких представлений о структурных особенностях легированных сплавов с аморфным строением. Получаемые при этом свойства непосредственно зависят от условий электролиза и могут варьироваться изменением параметров электроосаждения, таких как концентрация, плотность тока осаждения и температура электролита.

Как показал рентгеноструктурный анализ, осадки, в которых содержание молибдена не достигает 17% формируются с образованием ОЦК-решетки и являются пересыщенными твердыми растворами молибдена в железе. Рефлексы (110) и (200) четко различаются на дифрактограммах покрытий и имеют смещение относительно спектра железа. С увеличением содержания молибдена рефлексы становятся диффузными (уширяются), при этом интенсивность их снижается. В сплавах, содержащих молибдена от 18% до 21%, структура может быть охарактеризована как аморфно-кристаллическая. Повышение концентрации молибдена как легирующего элемента в электролитических сплавах на основе железа приводит к возрастанию степени аморфности, что подтверждено снижением интенсивности рефлексов на рентгенограммах, и увеличением ширины гало. В бинарных системах Fe-Mo концентрация, соответствующая 21% молибдена можно принять как нижнюю границу образования аморфной структуры. Дифрактограммы электролитических осадков, содержащих более 21% молибдена характеризуются только одним диффузным пиком гало, который соответствует линии (110) железа, обладающей наибольшей интенсивностью.

Исследования, проведенные с использованием мёссбауэровской спектроскопии, подтвердили полученные результаты рентгенострук-

турного анализа. В электролитических сплавах с содержанием молибдена более 21% фиксируется уширение пиков гамма-резонансных спектров, что характерно для аморфного состояния сплавов.

Согласно полученным в ходе эксперимента данным можно предположить, что электроосаждение в условиях отсутствия термодинамического равновесия при критической концентрации молибдена, являющимся легирующим элементом в сплаве по причине различий в размерах атомов, параметры решетки основного компонента (железа) изменяются, структура становится неустойчивой, что приводит к переходу от кристаллического состояния к аморфному. Увеличение концентрации молибдена в электролитических сплавах на основе железа приводит к изменению фазового состояния образующихся покрытий в такой последовательности: кристаллическое – аморфно-кристаллическое – аморфное

Покрyтия, изученные в данной работе характеризуются наличием аксиальной текстуры. Аксиальная текстура формируется путем автоэпитаксиального роста зерен. Снижение совершенства текстуры в следствии роста содержания молибдена инициирует некогерентное зародышеобразование, приводящее к разориентировке угла зерен и субзерен (таблица 1). Используя компьютерное моделирование можно количественно оценить влияние на процесс текстурообразования природы и содержания легирующего компонента. Классическая теория нуклеации, используемая для разработки модели текстурообразования для гальванических покрытий сплавами с ОЦК-решеткой, согласно ее основным положениям, позволяет рассчитать вероятность образования двумерных зародышей в определенном кристаллографическом направлении $[hkl]$ и определить области концентраций влияющих на формирование текстурированных твердых растворов железа в зависимости от содержания молибдена. Справедливость разработанной модели подтверждена результатами рентгеноструктурного анализа текстуры исследуемых железо-молибденовых сплавов. Однако, экспериментальным путем было установлено, что области концентраций молибдена, влияющие на текстурообразование электролитических осадков железо-молибден, отличаются от установленных расчетным путем – они несколько уже. Очевидно, это связано с образованием в реальных гальванических покрытиях концентрационных неоднородностей (кластеров атомов легирующего компонента). Таким образом, различие в размерах атомов совместно осаждаемых элементов при кристаллизации твердых растворов на основе железа, обуславливает способность элемента-аморфизатора в значительной степени влиять на совершенство и характер текстуры железа.

Растровая и световая электронная микроскопия гальванических покрытий сплавами железо-молибден показали, что изучаемые покрытия, в зависимости от фазового состояния, характеризуются различной ориентацией структурных элементов относительно основы.

Покрытия сплавами железо-молибден, формирующиеся с образованием кристаллической структуры, имеют ярко выраженную столбчатую структуру (рисунок 1, а). Данные покрытия изначально формирующиеся с матовой шероховатой поверхностью роста с увеличением концентрации молибдена в сплаве переходят вначале в полублестящие и далее в блестящие, что вызвано измельчением их структуры.

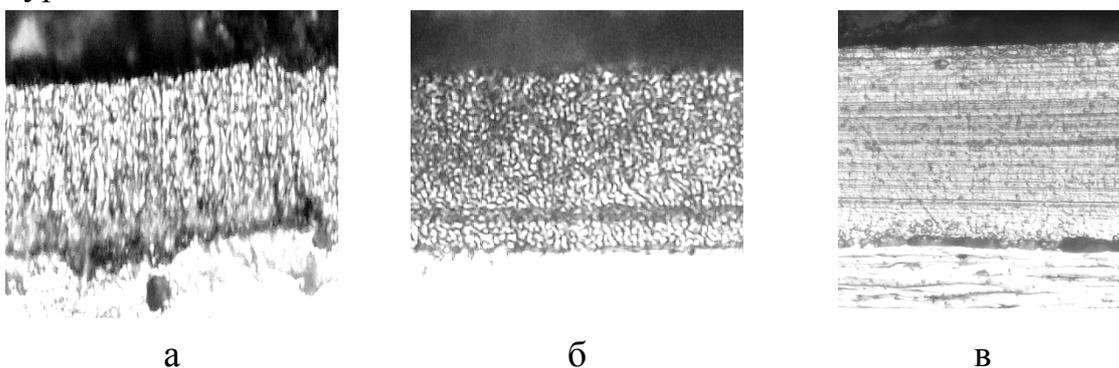


Рисунок 1 - Микроструктура поперечных шлифов электролитических сплавов Fe-10% Mo (а), Fe-18% Mo (б), Fe-24% Mo (в) (x 1000)

Покрытия сплавами железо-молибден, имеющие аморфно-кристаллическую структуру, характеризуются неоднородностью и беспорядочно ориентированными мелкозернистыми элементами (рисунок 1, б).

Аморфные электролитические сплавы железо-молибден формируются на катоде путем возникновения слоев роста, отличающихся по составу друг от друга, и их осадки имеют слоистую структуру (рисунок 1, в). Аморфные гальванические покрытия сплавами железо-молибден отличаются неоднородностью структуры по толщине (рисунок 1, в). По данным микродифракции начальные слои аморфных покрытий, как правило, состоят из чистого железа. Это свидетельствует о том, что при осаждении аморфных сплавов железо-молибден выделение железа – первичный процесс, а легирующий компонент начинает выделяться лишь при образовании столбчатых кристаллитов железа на поверхности катода (рисунок 1, в).

ВЫВОДЫ:

1 Увеличение концентрации молибдена в электролитических сплавах на основе железа приводит к изменению фазового состояния

образующихся покрытий в такой последовательности: кристаллическое – аморфно-кристаллическое – аморфное.

2 Диспергирование структуры основного элемента сплавов осуществляется за счет повышения концентрации молибдена, являющегося аморфизатором, что приводит к переходу структуры от кристаллического к аморфному состоянию в сплавах железо-молибден.

3 В зависимости от фазового состояния покрытия железо-молибден имеют различную ориентацию структурных элементов относительно основы: кристаллические покрытия характеризуются столбчатой структурой, аморфные – слоистой, аморфно-кристаллические – неоднородной беспорядочно ориентированной структурой.

4 Кристаллические покрытия железо-молибден характеризуются наличием текстуры, причем увеличение содержания молибдена в сплаве приводит к кристаллографической разориентировке зерен и снижению ее совершенства и характера.

ЛИТЕРАТУРА

1 Поветкин, В.В., Электролитическое легирование железа фосфором и молибденом / Поветкин В.В., Ковенский И.М., Корешкова Е.В., Неупокоева А.А., Золотарева Е.В. – М.: Известия вузов. Машиностроение. - № 4. - 2008. - С. 55-58.

2 Ковенский, И.М. Структура и свойства электролитических покрытий Fe-P и Fe-Mo / Ковенский И.М., Поветкин В.В., Корешкова Е.В. – Металловедение и термическая обработка металлов. Москва: изд-во «Высшая школа» - № 10. – 2009. – С. 46-48.

3 Корешкова, Е.В. Влияние молибдена на структуру и свойства сплавов на основе железа / Е.В. Корешкова, А.А. Кулемина – Материалы X Международной конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» - Тюмень, 2016. – с. 232-233.

УДК 661

С.Г. Царик, начальник КТБ
(ОАО «УПНР», г. Минск)

ВЫПРЯМИТЕЛИ СЕРИИ ВИЦ И ВИЦ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ОАО «УПНР» было создано в 1969 году в составе треста «Автомобильный завод» для нужд Министерства автомобильной промышленности СССР. После распада СССР предприятие вошло в состав Министерства промышленности Республики Беларусь.

Более 8-ми лет наше предприятие производит выпрямители серии ВИЦ и является единственным сертифицированным производителем выпрямителей для гальванических производств в Республике Беларусь. Наша продукция выпускается по зарегистрированным техническим условиям ТУ ВУ 100055832.001-2010, разработанным на нашем предприятии и держателями подлинника которых мы являемся. Выпуск нашей продукции сертифицирован на соответствие СТБ ISO 9001.2009 и СТБ ISO 18001. Права на производство защищены патентом на изобретение. Разработка удостоена премии Министерства промышленности Республики Беларусь в 2012 году в области науки и техники в номинации «Энергосберегающее оборудование».

Продукция ОАО «УПНР» пользуется устойчивым спросом на территории Республики Беларусь, и безотказно работает на 35-х ведущих производственных предприятиях республики.

Выпрямитель осуществляет преобразование тока промышленной частоты 50 Гц в постоянный, по схеме «выпрямитель-инвертор-выпрямитель» на высокой частоте, что позволяет уменьшить массогабаритные показатели, а также повысить КПД. Наши выпрямители оснащены интеллектуальным микропроцессорным управлением, цифровым отображением информации и принудительным воздушным охлаждением, они надежны и энергоэффективны. Их основная задача - питание однополярным или реверсивным током гальванических ванн для процессов электрохимической обработки, таких как оцинкование, лужение, хромирование, никелирование, омеднение, чернение и т.д.

После модернизации в 2011 выпрямители серии ВИЦ обрели способность подключаться в единую сеть через интерфейс RS-485 по протоколу Modbus RTU, что позволило использовать их в автоматических гальванических линиях.

Благодаря заложенной диаграмме задания техпроцесса выпрямитель автоматически, без участия оператора, обрабатывает различные режимы нарастания, спада и выдержки времени для заданных величин токов и напряжений, что в свою очередь обеспечивает гарантированное качество покрытия. Звуковая и световая сигнализация вовремя сообщает о рабочей или аварийной остановке.



Рисунок 1 – Цифровая панель управления

Рассмотрим принцип работы выпрямителя на блок-схеме, представленной на рисунке 2.

Через клеммную коробку (X1) напряжение подается на блок коммутации (БК), состоящий из автоматического выключателя и контактора. Далее питание подается на 3-х фазный мостовой выпрямитель (ТМВ) и плату управления (ПлУ). После ТМВ напряжение подается на вентиляльный комплект инвертора (ВКИ), состоящий из полумостовых модулей IGBT-транзисторов. Транзисторы ВКИ коммутируются таким образом, что бы на выходе управляемого инвертора (УИ) получить необходимое высокочастотное напряжение. Для защиты УИ от превышения тока предназначен датчик тока ДИ-1. Высокочастотное напряжение с УИ поступает на понижающий трансформатор (Т). Далее двухполярное высокочастотное напряжение поступает на вторичный выпрямитель (ВВ), который состоит из быстродействующих диодов Шоттки и выходных фильтров. После ВВ получаем импульсное однополярное напряжение высокой частоты. Ток на выходе ВВ контролирует ДИ-2, так же он служит для защиты от превышения максимального тока.

Контроль всех параметров производится платой управления (ПлУ) оснащенной современным микропроцессором. Визуализация выходных параметров выпрямителя осуществляется платой индикации (ПлИ).

Так же выпрямитель оснащен системой охлаждения (СО), которая защищает дорогостоящие элементы выпрямителя от перегрева. Принудительная охлаждение радиаторов включается по срабатыванию одного из датчиков температуры (ДТ). При перегревании выпрямителя срабатывает аварийное отключение выпрямителя, повторное включение выпрямителя возможно после охлаждения элементов выпрямителя.

Наши выпрямители серии ВИЦ обладают рядом преимуществ, а именно:

1. Энергосбережение: выпрямители позволяют экономить от 10 до 20% потребляемой энергии по сравнению с тиристорными аналогами.

2. Воздушное принудительное охлаждение: позволяет избежать затраты на содержание водяного охлаждения.

3. Малые вес и габаритные размеры позволяют снижать стоимость изделия.

4. Цифровое управление автоматизирует процесс работы, а также обеспечивает простоту и комфортность работы и обслуживания.

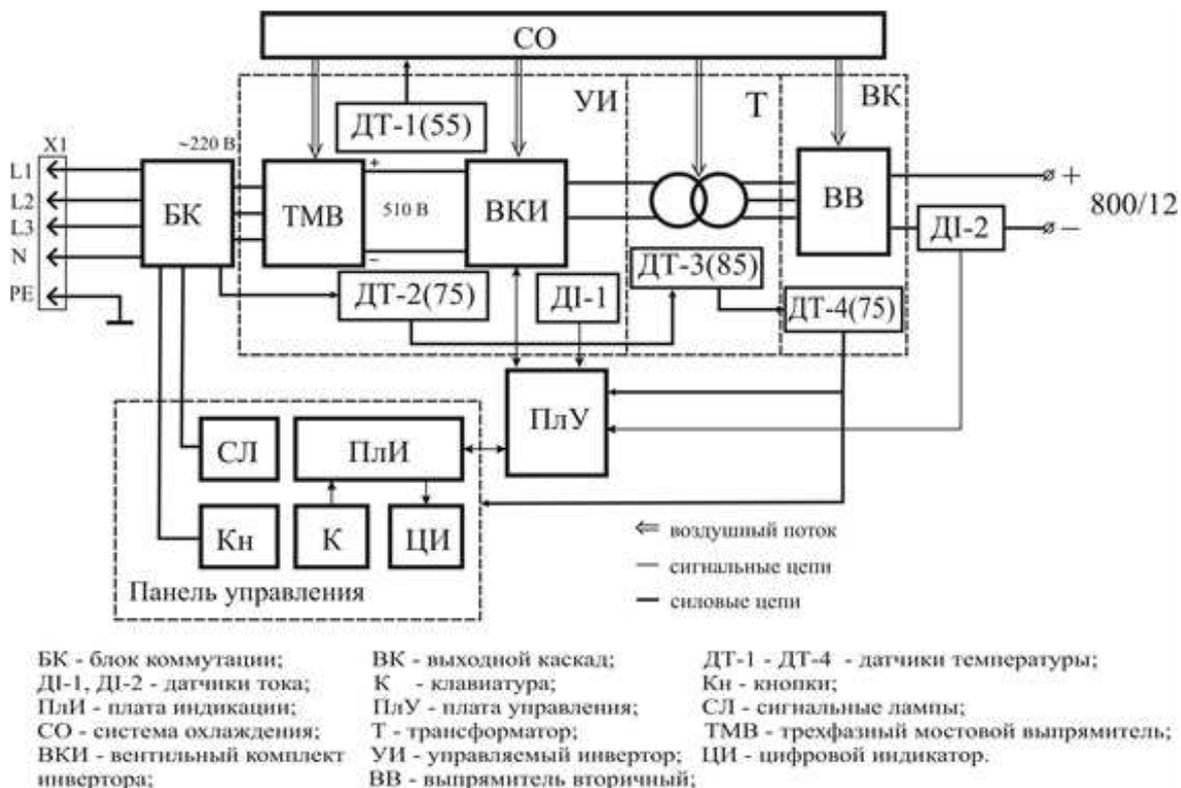


Рисунок 2 - Структурная схема выпрямителя ВИЦ-ТПП-800-12-УХЛ4.1

5. Коэффициент полезного действия при номинальном режиме работы достигает 90%.

6. Автоматическая работа, в т. ч. реверс, по заданной диаграмме техпроцесса позволяет исключить человеческий фактор, как причину образования брака, а также позволяет повысить качество выпускаемой продукции.

7. Наличие счетчика ампер-часов позволяет контролировать количество ампер часов переданных в нагрузку.

8. Дистанционное управление позволяет управлять и контролировать работу с поста оператора.

9. Использование протокола Modbus RTU с интерфейсом RS-485 позволяет делать полностью автоматизированную гальваническую линию, с контролем параметров на пульте оператора.

10. Широкий диапазон выходных параметров от 50А до 6000А и от 4В до 300В, что позволяет осуществлять всевозможные технологические операции.

11. Наша научно-техническая база позволяет изготавливать выпрямители по индивидуальному заданию заказчика для конкретных нужд.

Использование наших выпрямителей позволит Вашему гальваническому производству перейти на более высокий уровень энергоэффективности и качества.

Наше предприятие располагает собственными производственными площадями и квалифицированным персоналом. В своих изделиях мы используем комплектующие лучших мировых производителей электронной техники.

Продукция ОАО «УПНР» пользуется устойчивым спросом на территории Республики Беларусь, и безотказно работает на более чем 35 ведущих производственных предприятиях республики. Заказчиками ОАО «УПНР» являются крупные промышленные предприятия Республики Беларусь и Российской Федерации, такие как: ОАО «Минский автомобильный завод»; РУП «Минский тракторный завод»; ОАО «БАТЭ»; ОАО «ТАИМ» г. Бобруйск; ОАО «Брестмаш»; ОАО «Минский механический завод им. Вавилова»; ОАО «БААЗ» г. Барановичи; Белорусская железная дорога; ОАО «Мастяжарт» г. Москва; ОАО «Вымпел» г. Москва; ООО «Осмотикс» г. Санкт-Петербург. Кроме того, налажено успешное сотрудничество с такими предприятиями как ОАО «Стеклопласт» г. Гродно, СООО «ФОРТЕКС-водные технологии» г. Витебск, которые поставляли свои автоматизированные линии, укомплектованные нашими выпрямителями, на такие предприятия Российской Федерации как, ООО «Ростехнология» г. Самара, ООО «Энергия» г. Мытищи и другие.

Использование наших выпрямителей позволит Вашему гальваническому производству перейти на более высокий уровень энергоэффективности и качества покрытия.

Обеспечиваем гарантию в течение 24 месяцев с даты ввода в эксплуатацию, а также постгарантийное и сервисное обслуживание.

УДК 621.357.7

Нисс В.С., Алексеев Ю.Г., Сорока Е.В.,
Паршуто А.Э., Королев А.Ю.
(БНТУ, г. Минск)

**ВЛИЯНИЕ БИПОЛЯРНЫХ
ИМПУЛЬСОВ МИКРОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ
НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ
ИЗ СПЛАВОВ МЕДИ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ
КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ**

Методы электрохимической обработки, обеспечивают качественное полирование и очистку поверхности с применением импульсов тока положительной и отрицательной полярности и позволяют

получить их в экологически безопасных электролитах и с малыми энергетическими затратами.

Целью данной работы является исследование влияния биполярного импульсного электрохимического полирования при микросекундной длительности импульсов на структуру и свойства поверхности коррозионностойких сталей, а также исследование влияния длительности импульсов, периода их следования и плотности тока на параметры съема металла.

Исследования проводились при следующих диапазонах изменения действующих факторов:

- материалы образцов – нержавеющая сталь AISI 316 L, медь М1;

- образцы из нержавеющей стали AISI 316 L – отрезки трубы 12x1,5, площадь образцов – 3,7 см²;

- образцы из меди М1 – параллелепипеды 28x10x3, площадь образцов – 2,9 см²;

- амплитудная плотность тока положительных импульсов – 1, 2 и 3 А/см²;

- период следования импульсов – 40 мкс, 80 мкс, 160 мкс, 320 мкс;

- длительность импульсов T_a . T_k и пауз между импульсами T_{ak} и T_{ka} выбиралась в пределах – 10 мкс, 20 мкс, 40 мкс и 80 мкс (Рисунок 1);

- отношение амплитуд отрицательного и положительного импульсов - 33% .

- коэффициент заполнения – 25 %.

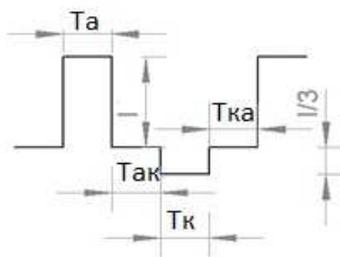


Рисунок 1 - Диаграмма воздействующих импульсов

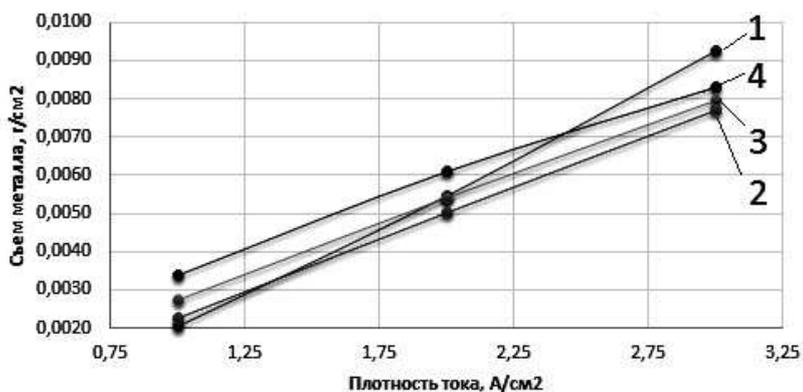
Исследования нержавеющей стали AISI 316 L проводились в электролите следующего состава: H_3PO_4 - 50%, H_2SO_4 - 25%, глицерин $C_3H_8O_3$ - 20%, H_2O - 5% (об.).

Исследования меди М1 проводились в электролите следующего состава: H_3PO_4 - 85%, глицерин $C_3H_8O_3$ - 15% (масс.). Температура электролитов находилась в пределах $30 \pm 5^\circ C$; Продолжительность обработки всех образцов составляла 240 с.

Измерение шероховатости поверхности образцов до и после обработки производилось профилометром MarSurf PS1. Оптические фотографии поверхности образцов до и после обработки производилось металлографическим микроскопом Altami MET1. Контроль и запись формы импульсов тока осуществлялись запоминающим цифровым осциллографом С8-46/1.



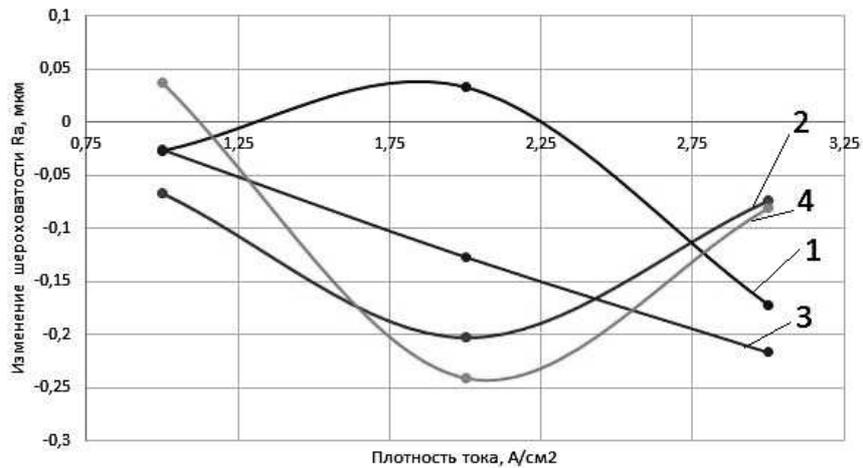
Рисунок 2 - Внешний вид образцов после обработки при следующих режимах обработки: коэффициент заполнения – 25%, соотношение амплитуд положительного и отрицательного импульсов - 33%; период следования импульсов – образцы 1-3 -40 мкс, плотность тока 1,2,3 А/см² соответственно, образцы 4,5,13 - 80 мкс, плотность тока 1,2,3 А/см² соответственно, образцы 7-9 -160 мкс, плотность тока 1,2,3 А/см² соответственно, образцы 10-12 -320 мкс, плотность тока 1,2,3 А/см² соответственно



1 – 10 мкс, 2 – 20 мкс, 3 – 40 мкс, 4 – 80 мкс

Рисунок 6 - Графики зависимости съема материала образца из нержавеющей стали от длительности импульсов и плотности тока

Из результатов исследований, проведенных для нержавеющей стали можно сделать следующие выводы. Съем материала образца из нержавеющей стали не зависит от периода следования импульсов и их длительности, при этом наблюдается увеличение съема с 0,0025 г/см² до 0,0085 г/см².



1 – 10 мкс, 2 – 20 мкс, 3 – 40 мкс, 4 – 80 мкс

Рисунок 7 - Графики зависимости изменения шероховатости образца из нержавеющей стали от длительности импульсов и плотности тока

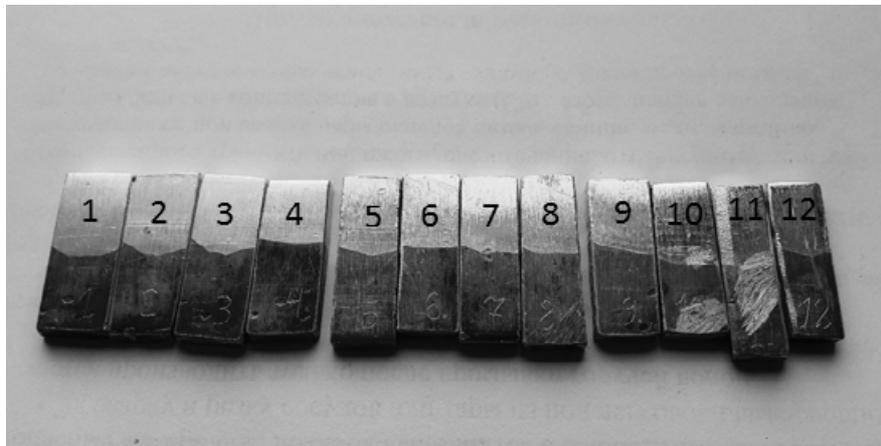
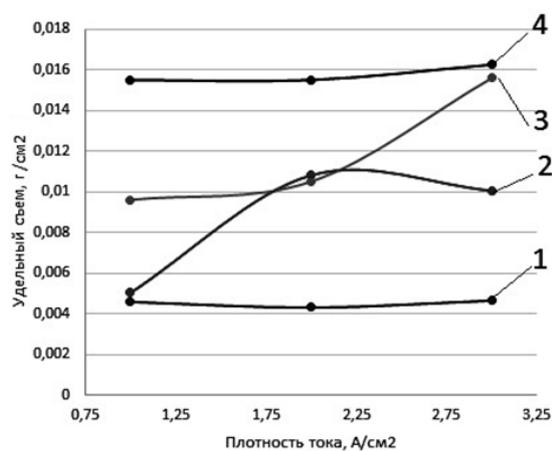
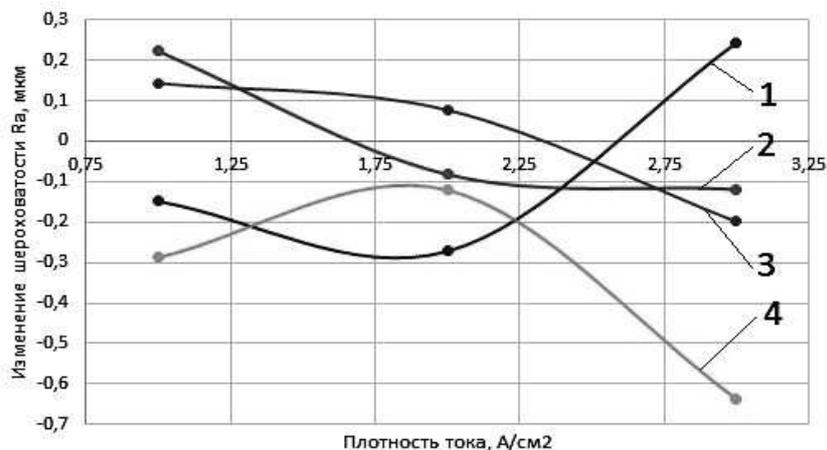


Рисунок 8 - Внешний вид образцов из меди М1 до и после обработки



1 – 10 мкс, 2 – 20 мкс, 3 – 40 мкс, 4 – 80 мкс

Рисунок 9 - Графики зависимости съема материала образца из меди от длительности импульсов и плотности тока



1 – 10 мкс, 2 – 20 мкс, 3 – 40 мкс, 4 – 80 мкс

Рисунок 10 - Графики зависимости изменения шероховатости образца из меди от длительности импульсов и плотности тока

Зависимость съема материала образца из нержавеющей стали от плотности тока показывает закономерное увеличение съема при ее увеличении с 1 А/см^2 до 3 А/см^2 при неизменном отношении амплитуд 33%. Наиболее существенное снижение шероховатости поверхности достигается при длительности импульса 40 мкс и плотности тока 3 А/см^2 .

Из результатов исследований, проведенных для меди можно сделать следующие выводы. Съем материала образца из меди зависит от периода следования импульсов и их длительности, при этом наблюдается увеличение съема при увеличении длительности положительного импульса до 80 мкс и периода следования импульсов до 320 мкс. Зависимость съема материала образца из меди от плотности тока показывает увеличение съема при ее изменении от 1 А/см^2 до 3 А/см^2 при длительности импульса 40 мкс. Наиболее существенное снижение шероховатости поверхности достигается при длительности импульса 80 мкс и плотности тока 3 А/см^2 .

Таким образом использование биполярных электрических импульсов микросекундной длительности не оказывает существенного влияния на съем материала как для нержавеющей стали, так и для меди, при этом шероховатость макрорельефа снижается при увеличении длительности импульсов до 80 мкс.

Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук;
С.С. Перевозников, научн. сотр.;
В.С. Шендюков, мл. научн. сотр;
О.Г. Пуровская, научн. сотр;

(НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Трудности нанесения гальванических покрытий на деформируемые сплавы алюминия обусловлены низким электроотрицательным потенциалом алюминия и высокой его склонностью к окислению с образованием тонкой и плотной поверхностной оксидной пленки.

Для получения качественных гальванических покрытий (никелевых, хромовых, медных и др.) на алюминиевых сплавах необходимо полное удаление с них оксидной пленки и создание развитого микро рельефа поверхности, что в значительной степени определяется предварительной подготовкой их поверхности. Также используются приемы по сближению потенциалов между деформируемыми сплавами алюминия и наносимым покрытием, что достигается за счет нанесения тонких иммерсионных пленок из цинка, олова и др. металлов и последующего нанесения подслоя из никеля или меди методом химического или электрохимического осаждения из нейтральных растворов [1].

В данной работе предложены способы подготовки поверхности алюминиевых сплавов, позволяющие наносить толстослойные функциональные покрытия никель–металлоид методом электрохимического осаждения через подслоя химически осажденного Ni-P, минуя стадию нанесения иммерсионных покрытий.

Для обезжиривания образцов деформируемых сплавов алюминия (Д16Т, Д16, АМг, АМц и др.) использовали раствор состава (г/л): $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 25 – 35; Na_2CO_3 – 25 – 100; NaOH – 20 – 30; смачиватель ОП-7 – 1. Температура 50 – 70 °С, время обезжиривания 3 – 5 мин. Для удаления обнажившихся в процессе обезжиривания интерметаллидов алюминия с примесными атомами металлов [2] и их дисперсных соединений, проводили операцию химической полировки из раствора состава (мл/л): H_3PO_4 – 625, H_2SO_4 – 250, HNO_3 – 125 при температуре 110 – 120 °С, в течение 30 секунд. Электронно-микроскопические снимки, представленные на рисунке 1, свидетельствуют об изменении микро рельефа поверхности после полирования:

глубоких впадин и выступов не зафиксировано (рис. 1 б). В случае сплавов Д16 и Д16Т необходимо проведение дополнительной операции осветления поверхности в растворе HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) 285 мл/л при температуре 18 – 25 °С в течение 30 секунд для удаления тонкой дисперсной пленки контактно переосажденной меди из полирующего раствора. После операции осветления поверхность становилась ровной по цвету и однородной по структуре. Для деформируемых сплавов алюминия АМц и АМг осветления поверхности не требуется.

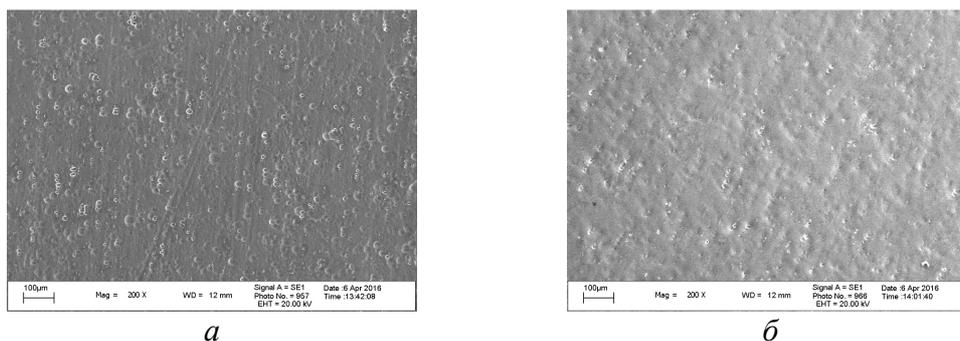


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки поверхности сплава алюминия АМг после операций обезжиривания (а) и полирования (б)

Для создания равномерного разветвленного микрорельефа поверхности и увеличения ее шероховатости использовали как щелочные, так и кислые травители, составы которых приведены в таблице 1. Из данных таблицы видно, что наибольшая скорость травления алюминиевых сплавов (0,5 мкм/с) достигается при использовании травителя №1, который обеспечивает и наиболее высокую степень шероховатости поверхности ($R_a = 2,5 - 3,8 \text{ мкм}$).

Таблица 1 – Составы травителей, режимы и скорость травления деформируемых сплавов алюминия

Компоненты раствора, г/л	№ травителя				
	1	2	3	4	5
H_2SO_4	340	–	–	–	–
NaCl	150	–	–	25–35	–
HCl	–	–	–	–	330
HNO_3	–	50	450–680	–	–
CH_3COOH	–	350	–	–	–
H_3PO_4	–	600	–	–	–
HF	–	–	80–140	–	165
NaOH	–	–	–	125–150	–
Скорость, мкм/с	0,5	0,1	0,1	0,4	0,3
Температура, °С	35-45	60-90	18-25	50-60	18-25

Скорость травления в растворах № 2 и № 3 невысока (0,1 мкм/с), шероховатость поверхности не превышает $R_a = 1,9 \text{ мкм}$. Хотя в растворах №4 и №5 скорость травления в 3-4 раза выше, по

сравнению с таковой из растворов №2 и №3, шероховатость поверхности мала и составляет 0,6 – 1,2 мкм.

На рисунке 2 представлены микроснимки поверхности деформируемого сплава алюминия Д16Т после обработки в различных составах травителей. Из рисунка видно, что наиболее развитый микрорельеф поверхности с размерами зерен 30 – 50 нм образовался в результате обработки поверхности Д16Т в растворе №1, наименее развитый с размерами зерен 5 – 20 нм – в растворе №4.

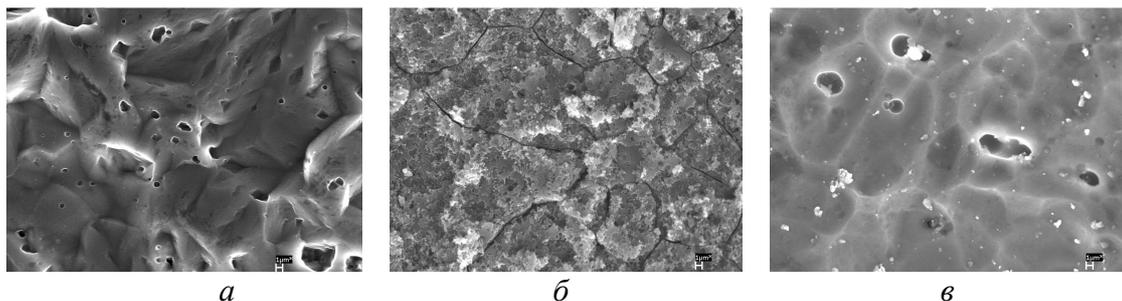


Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхности сплава алюминия Д16Т, обработанного различными травителями: а – № 1; б – № 3; в – № 4

Качество подготовки поверхности алюминиевых сплавов оценивали по прочности сцепления химически осажденного подслоя Ni–P (3 мкм) с подложкой после электрохимического осаждения функционального покрытия Ni–В (3 – 9 мкм) или Ni–P (20 мкм и более) методом нанесения сетки царапин и скотч-тестирования. Установлено, что важную роль в получении финишного покрытия с высокой адгезионной прочностью к подложке играет выбор растворов химического осаждения подслоя Ni–P. В таблице 2 приведены составы кислых растворов (рН 3,8 – 5,2), которые, в отличие от щелочных растворов, работают стабильнее, обеспечивают более высокое содержание фосфора в покрытии (9,5 – 10,1 вес. %) с рентгеноаморфной структурой. Выбранные растворы отличаются природой лигандов, работают в интервале температур 90 – 95 °С и обеспечивают осаждение покрытия со скоростью 13 – 18 мкм/ч. Для определения защитной способности подслоя Ni–P, образцы толщиной 3 мкм погружали в 3,5 % раствор NaCl и фиксировали наличие пор по появлению на поверхности образца видимых продуктов коррозии. Подслои Ni–P, полученные из растворов № 1 – 3, имели обширные очаги коррозии по всей поверхности и не могли обеспечить надежную защиту алюминиевой подложки и высокую адгезионную прочность при дальнейшем осаждении финишного покрытия. Подслой Ni–P, полученный из раствора № 5, в отличие от всех остальных растворов, содержит меньше фосфора (5,9 вес. %) и имеет аморфно-кристаллическую структуру. Он оказался пригодным в качестве подслоя для дальнейшего осаждения финишно-

го покрытия Ni–В, осуществляемого из слабокислого электролита никелирования (рН 4 – 5), и не выдержал скотч-тестирования при осаждении толстослойного покрытия Ni–Р из кислого электролита никелирования (рН 1,8 – 2). Подслой Ni–Р, полученный из раствора №4, удовлетворял всем требованиям синтеза функциональных покрытий с высокой адгезионной прочностью к подложке.

Таблица 2 – Составы кислых растворов никелирования

Компоненты, г/л	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№5
NiSO ₄ ·7H ₂ O	21,2	21,2	27,0	25	–
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	–	–	–	–	25
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	24,0	24,0	28,0	25	25
Молочная кислота (40%) мл/л	28,0	28,0	25,0	–	–
Пропионовая кислота	2,2	2,2	–	–	–
Янтарная кислота	–	12,0	–	–	–
Уксусная кислота	–	–	–	10	–
Аминоуксусная кислота	–	–	–	–	20
Яблочная кислота	–	–	12,0	–	–
NaCH ₃ COO·3H ₂ O	–	–	–	10	25
Тиомочевина	–	–	–	0,002	–
Скорость, мкм/ч	13	16	13	15	18
Содержание фосфора, вес. %	9,8	9,5	10,1	9,8	5,9
Наличие пор	+	+	+	–	–

Таким образом, в результате проведенного исследования были предложены составы растворов и условия предварительной подготовки поверхности деформируемых сплавов алюминия; нанесения на них подслоя Ni–Р методом химического осаждения и получения функциональных покрытий Ni–В и Ni–Р с высокой адгезионной прочностью. Были разработаны технологические процессы и нанесены функциональные покрытия Ni–В на детали электрических соединителей (сплав алюминия Д16Т) и толстослойные покрытия Ni–Р на диафрагмы (сплав алюминия АМг), используемые в производстве приборов аэрокосмической техники ОАО «Пеленг».

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учебное пособие. Под ред. Кудрявцева. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, – 2014. – 192 с.
2. Семенычев, В.В., Салахова Р.К. О природе образования «черных точек» на поверхности деталей из алюминиевых сплавов в процессе анодного оксидирования // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета – 2014. Т.45, №3.– С. 79-83.

**РАЗРАБОТКА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЛИНИЙ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Предприятие СООО «ФОРТЭКС – ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ», создано в 1999 году. 17 лет разрабатывает и производит технологическое оборудование для водоочистки и водоотведения, а также специальное оборудование для энергетических, гальванических и химических производств, агрогородков, объектов жилищно-коммунального хозяйства, сельских населенных пунктов, домов отдыха, санаториев и т. п.

СООО «ФОРТЭКС – ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» имеет собственную производственную базу общей площадью более 15 000м², расположенную в Республике Беларусь, город Витебск.

Оборудование СООО «ФОРТЭКС – ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» является высокотехнологичным, изготавливается полной заводской готовности на основе новых наукоемких технологий, имеет технические условия изготовителя, и необходимые свидетельства о государственной регистрации Таможенного союза, декларации о соответствии ТР ТС, сертификаты соответствия Республики Беларусь и Госстандара России. Также оборудование соответствует требованиям международных стандартов, в том числе требованиям Директив Европейского парламента и Совета. Сегодня продукция СООО «ФОРТЭКС – ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» востребована на внешнем и внутреннем рынках.

Оборудование СООО «ФОРТЭКС - ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» поставляется в Европу, страны Таможенного Союза, Англию, Индию и другие страны.

Гальваническое оборудование СООО «ФОРТЭКС - ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» аккредитовано в следующих организациях Российской Федерации: ФГУП «СПЕЦСТРОЙСЕРВИС при СПЕЦСТРОЕ РОССИИ», Объединенная двигателестроительная корпорация (ОДК), ПАО «Кузнецов», АО «НПП «Измеритель», ПАО «Техприбор», ЗАО «Конар», Объединенная судостроительная корпорация, «Газпром», «Росатом», «Роснано» и во многих других.

Поставки линий для нанесения химических и электрохимических покрытий стальных деталей по следующим технологиям:

-электрохимические металлические покрытия - цинк, никель, кадмий, медь, олово, свинец, декоративный и твердый хром, железнение, серебрение, золочение и т.д;

-электрохимические покрытия сплавами (инварные покрытия) – цинк-никель, цинк-железо, олово-висмут, латунирование, бронзирование, олово-никель и т.д;

-металлические покрытия наносимые химическим способом – никелирование, меднение, оловянирование и т.д;

-химические оксидирование (воронение);

-фосфатирование.

Поставки линий для обработки деталей из цветных металлов следующими технологиями:

-электрохимические металлические покрытия - никель, медь, олово, декоративный и твердый хром, серебрение, золочение и т.д;

-электрохимические покрытия сплавами (инварные покрытия) – олово-висмут, латунирование, бронзирование, олово-никель и т.д;

-электрохимическая и химическая обработка алюминия и его сплавов-анодирование, оксидирование, хромирование, химическое окрашивание, фосфатирование, Ni, Cu.

Поставки линий для химической обработки:

- травление стальных деталей;

- травление алюминиевых деталей;

- травление деталей из титана;

- химические оксидирование (воронение) стали;

- фосфатирование стальных деталей.

Поставки линий для подготовки поверхности:

-химическое и электрохимическое обезжиривание, обезжиривание с помощью ультразвука;

-межоперационная обработка поверхности – фосфатирование, промасливание, пассивация.

Поставки гальванических линий, линий для химической обработки и линии для подготовки поверхности осуществляются в различной комплектации и разделяются по способам обработки:

-полностью автоматизированные линии для нанесения покрытий и подготовки поверхности на подвесках/корзинах или в барабанах. Перемещение деталей по линии производится автооператорами, управляемыми автоматической системой;

-механизированные линии для нанесения покрытий и подготовки поверхности на подвесках/корзинах или в барабанах. Перемещение деталей по линии производится автооператорами, управляемыми в ручном режиме;

-линии для нанесения покрытий и подготовки поверхности на подвесках/корзинах или в барабанах с ручным обслуживанием.

Комплексы оборудования для очистки сточных вод:

-станции очистки сточных вод гальванических линий (цехов);
-станции очистки сточных вод процессов подготовки поверхности перед лакированием;

-станции очистки сточных вод других промышленных цехов.

Оборудование цехов для нанесения лака способом катафореза и анафореза:

-материалы для лакирования – сталь, алюминий, оцинкованная сталь.

Поставки вспомогательного оборудования для цехов гальванического и химического производств.

Конструктивные особенности линии.

Технологические ванны

Разработка конструкторской документации ведется с использованием 3-D моделирования. Ванны предназначены для осуществления технологических операций и представляют собой корпус, на бортах которого установлены опорные гнезда для укладки и фиксации подвески с деталями.

Ванны изготовлены из конструкционных полимерных материалов или нержавеющей стали марки 12X18H9 (10)Г. Для изготовления ванн используются следующие марки полимерных материалов:

- полипропилен (PP);
- поливинилхлорид (PVC);
- фторполимер поливинилиденфторид (PVDF)

производства фирмы SIMONA, Германия, одного из мировых лидеров в производстве полимерных материалов для гальванической промышленности.

Для изготовления ванн используются материалы со следующими характеристиками:

- листовой экструдированный полипропилен (PP-DWU AlphaPlus);
- листовой экструдированный поливинилхлорид (PVC- SAW);
- листовой экструдированный поливинилиденфторид (PVDF);
- листовой экструдированный этилен-трифторхлорэтилен (E-CTFE).

Материалы для изготовления ванн подобраны с учетом их химической стойкости в данных средах и с учетом температурных параметров. Корпуса ванн снаружи укреплены стальными бандажами, несущими горизонтальные нагрузки. Бандажи ванн закрыты профилем из полимеров. Для изготовления ванн применяются современные

технологии и технологическое оборудование, позволяющие из листовых полимерных материалов изготавливать ванны, не имеющие сварных угловых швов. Гнутые углы обечайки имеют ровную по структуре, не искаженную локальным тепловым воздействием внутреннюю поверхность. За счет исключения угловых швов ванна имеет большую прочность. Ванны с нагревом имеют теплоизоляцию, с целью уменьшения потерь тепла при эксплуатации и соблюдения правил охраны труда. В качестве теплоизолирующего материала используется минеральная вата. Все ванны оборудованы сливными патрубками с соответствующей арматурой, из материалов химически стойких в условиях эксплуатации.

Ванны электрохимического и химического обезжиривания укомплектованы оборудованием для принудительной очистки зеркала электролита и удаления нефтепродуктов. Процесс осуществляется следующим образом:

- раствор обезжиривания из переливного кармана подается на установку удаления нефтепродуктов Н50;
- фильтровальная загрузка установки сорбирует нефтепродукты;
- отфильтрованный раствор насосом установки подается в перфорированный трубопровод, располагающийся над уровнем раствора, со стороны противоположной переливному карману;
- раствор, подающийся из трубопровода, сгоняет загрязнения, находящиеся на поверхности раствора в переливной карман.

Ванны электрохимической обработки оснащены электропроводной арматурой:

- для автооператорных линий:
 - опора самозажимная, изготовлена из меди;
 - штанги электродные медные;
- для ванн ручного обслуживания
 - электродными штангами из меди.

Ванны химической обработки линий ручного обслуживания с длительным временем нахождения в них деталей, оснащены штангами для завешивания подвесок.

Промывные ванны:

Промывные ванны снабжены системами для подачи и слива промывной воды. Интенсивный обмен воды при промывке изделий обеспечивается за счет разрыва струи и подачи воды снизу, а слива ее сверху через сливной карман. Для улучшения качества промывки и ее интенсификации ванны оборудованы барботерами.

С целью рационального расхода воды на промывку подача воды производится через ротаметр, некоторые из них оснащены душирующими устройствами.

Подача воды и воздуха для барботажа в ванны происходит только при наличии в ней подвески с деталями через автоматически управляемый электромагнитный клапан.

Нагрев ванн – электрический. Контроль и регулирование температуры происходит в автоматическом режиме.

Для нагрева растворов ванны комплектуются ТЭНами, датчиками уровня и температуры. ТЭНы, датчики – производство фирмы MAZURCZAK, Германия. ТЭНы колбного типа, специально предназначены для использования в гальванических цехах. Корпус с клеммами изготовлен из полимера, устойчивого к воздействию высоких температур. Корпус имеет защиту типа IP 65 – защищен от воздействия водяных струй любого направления. Материал погружной колбы ТЭНов химически стоек к растворам ванн.

Контроль и регулирования температуры происходит в автоматическом режиме. При опускании температуры ниже необходимого параметра по сигналу датчика происходит включение ТЭНов, при достижении необходимого параметра ТЭНы отключаются. Если уровень раствора в ванне, ниже необходимого датчик уровня блокирует включение ТЭНов и сигнализирует о необходимости пополнения. Предусмотрена световая и звуковая сигнализация.

Охлаждение ванн - используются погружные пластмассовые тепло-обменники фирмы Calorplast, Германия и холодильные установки фирмы Clivet, Италия.

Вентиляция

В состав системы вентиляции входят бортовые отсосы от технологических ванн с шиберными задвижками, магистральный воздухопровод в пределах габаритных размеров линии с лючками для прочистки.

Бортовые отсосы ванн и воздухопровод изготовлены из полимерных материалов с учетом их химической стойкости. Бортовые отсосы с магистральным воздухопроводом могут быть соединены как гибкими шлангами, так и жесткими конструктивными элементами (по согласованию с Заказчиком).

Трубопроводы

Обеспечивают подвод воды для промывки и заполнения ванн, сжатого воздуха для барботажа, фильтрацию растворов и отвод сточных вод.

Размещение всех коммуникаций, особенно запорной и регулируемой арматуры коммуникаций подачи воды, растворов, воздуха и

сточных вод обеспечивают возможность свободного доступа к ним для обслуживания.

Все системы трубопроводов имеют маркировку назначения, группу транспортирующего вещества и стрелки, указывающие направление, цвет маркировки.

Выпрямители

Линии комплектуются современными выпрямителями с возможностью управления как с лицевой панели, так и с дистанционного пульта.

Фильтровальные установки и насосное оборудование

Для фильтрации электролитов и перекачки растворов линии комплектуются фильтровальными установками и насосами, производства **фирмы Siebec, Франция.**

Металлоконструкции

Ванны устанавливаются на специальные металлоконструкции в определенной последовательности, вытекающей из требований технологического процесса.

Площадка обслуживания располагается сбоку от линии ванн. Трапы площадки обслуживания выполнены из полимерного материала.

Все металлоконструкции линии выполнены из стальных конструкций, которые собираются на месте (у Заказчика). Каркасы покрываются химически стойким защитным покрытием, предназначенным для эксплуатации в гальванических цехах.

Транспортное оборудование

Автооператоры подвешного, порталного, консольного типов.

Основное предназначение автооператоров - транспортирование деталей и заготовок по технологическим позициям гальванических линий в ручном или автоматическом режимах.

Исполнение несущих конструкций, рельсовых путей и корпусов автооператоров	Коррозионностойкое
Механизм подъема траверсы	Рейшинный, исключающий качания и истирание конструкции.
Тип привода автооператора	Полный электромеханический колесный привод
Скорость продольного перемещения до, м/мин	20
Скорость подъема, м/мин	2-15
Точность позиционирования, мм	+2
Уровень автоматизации управления автооператором	Автоматический/ Ручной
Управляющие контроллеры, инверторы и прочие компоненты электроники (класс защиты IP 66)	Delta (Тайвань)
Органы управления автооператором	Кнопочный пульт ручного управления

Автоматизация линий

Программный комплекс позволяет производить все действия, от программирования маршрутов (циклограмм), до управления движением автооператоров. При этом, для работы и обслуживания автооператоров, создания новых маршрутов (циклограмм) не требуется специально подготовленный персонал, программисты и инженеры-наладчики, также, не нужны.



Система является чрезвычайно "гибкой" и позволяет осуществлять работу автооператоров (гальванических линий в целом) в различных режимах:

- ручном, с управлением от тельферного пульта;
- полуавтоматическом, с позиционированием по ваннам и управлением от тельферного пульта;
- автоматическом.

Количество «подвесок» определяется количеством загрузочных мест и временными параметрами циклограмм. Система самостоятельно рассчитывает логистику перемещения «подвесок» с соблюдением всех технологических параметров и проинформирует оператора линии о рекомендуемой последовательности загрузки «подвесок».

Компьютерный блок управления (рабочее место оператора) представляет собой отдельно стоящую стойку управления с компьютером и 19" сенсорным цветным дисплеем. Удаление стойки управления от гальванической линии – до 2000 метров.

Система позволяет осуществлять видео наблюдение и контроль за работой оборудования на линии дистанционно через собственный интерфейс. Дополнительно, автооператор комплектуется радиопультом дистанционного ручного управления.

В комплект программно-управленческого комплекса входят три модуля:

- модуль подготовки маршрутов (циклограмм);
- модуль автоматической работы;
- модуль технического обслуживания и настройки параметров гальванической линии при физическом изменении конфигурации ванн.

Управленческий комплекс - специализированный программный комплекс, предназначенный для управления оборудованием и технологическими процессами на гальванических линиях:

- управлением выпрямителями (токами, напряжением, переполюсовкой);
- контролем температур в растворах;
- управлением плотностью реактивов;
- управлением (вкл./выкл.) нагревателями, вентиляторами и т.д.
- управлением процессом барботирования;
- ведением протоколов обработки, сбором статистики и формированием баз данных.

Контактные данные компании:

Совместное общество с ограниченной ответственностью «ФОРТЭКС – ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» (СООО «ФОРТЭКС – ВОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ») 210602, ул. Терешковой, 25А, г. Витебск, Республика Беларусь

Основные контакты Тел.: (10-375-212) 63-36-23, 62-72-48, 62-74-08

Тел./факс: (10-375-212) 62-82-25,

E-mail: info@fortex.by

<http://www.fortex.by/>

УДК 621.793

Алексеев Ю.Г., Нисс В.С., Королёв А.Ю.,

А.Э. Паршутто, Сорока Е.В, Будницкий А.С. (БНТУ, г. Минск)

**УСТАНОВКА ДЛЯ ИМПУЛЬСНОЙ БИПОЛЯРНОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОВ
В АГРЕССИВНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

В настоящее время в технопарке БНТУ проводится работа по исследованию влияния миллисекундных импульсов на процессы электрохимической полировки металлов, а также нанесения металлических покрытий на различные металлы. В рамках этой работы нами была сконструирована и изготовлена специализированная установка (см. Рис. 1), позволяющая проводить эти исследования.

Экспериментальная установка состоит из нескольких функциональных блоков:

1. гальванической ванны;
2. блока управления температурой электролита
3. Блока формирования миллисекундных импульсов тока;
4. мощного источника питания.

Гальваническая ванна (рис. 2) сконструирована с учётом возможности использования различных химически активных электролитов, имеющих в своём составе как щелочи, так и различные кислоты. Ванна сверху имеет защитную коробку, подключённую к вытяжной вентиляции. Ёмкость ванны изготовлена из листового 10-ти мм. полипропилена, устойчивого к воздействию водных растворов неорганиче-

ских соединений (солей) и к воздействию почти всех кислот и щелочей, даже при высокой их концентрации и температуре выше 60 °С.



Рисунок 1 – Фотография экспериментальной установки импульсной электрохимической обработки

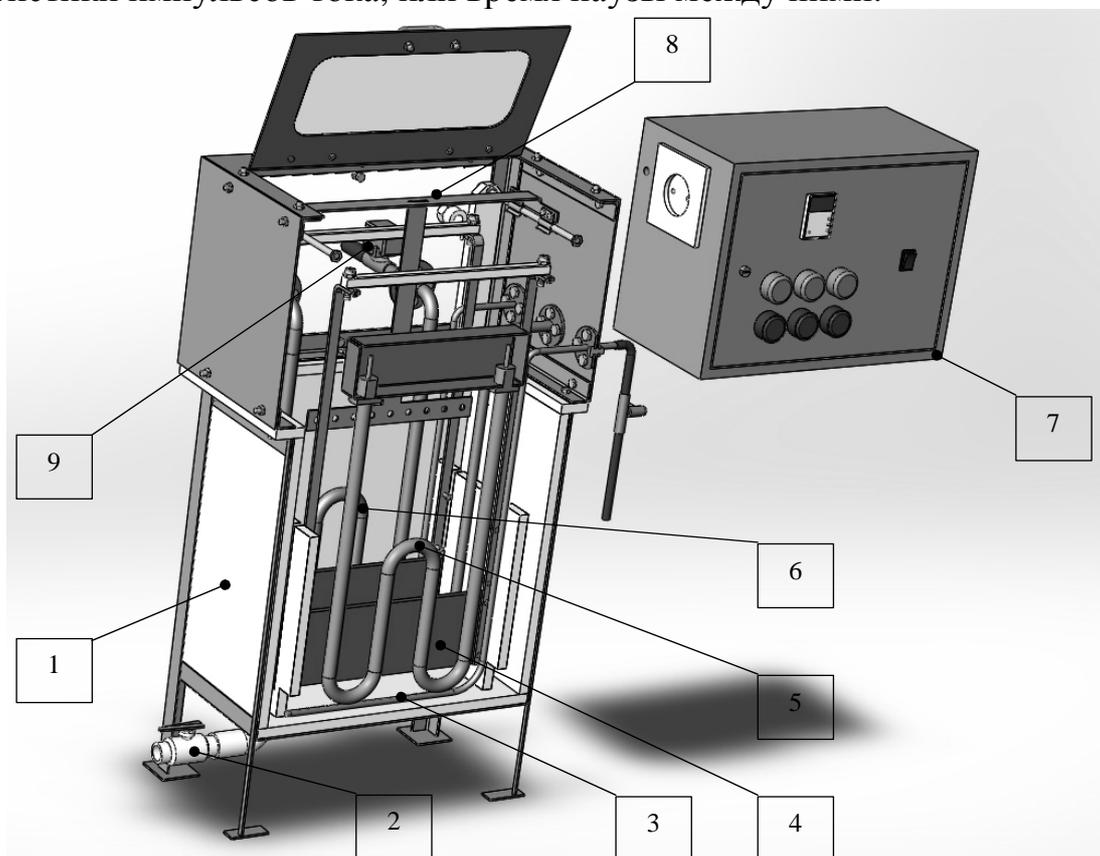
Заметное воздействие на него оказывают сильные окислители: хлорсульфоновая кислота, дымящаяся азотная кислота, галогены, олеум. Концентрированная 58%-ная серная кислота и 30%-ная перекись водорода при комнатной температуре действуют незначительно. Продолжительный контакт с этими реагентами при 60 °С и выше приводит к деструкции полипропилена. Высокая химическая стойкость полипропилена в электролитах для нанесения покрытий дополняется тем, что он не оказывает влияния на электропроводимость растворов. Все остальные части конструкции ванны изготовлены из химически стойкой нержавеющей стали марки AISI 316.

В конструкцию ванны входит барботёр, позволяющий создавать достаточно интенсивное перемешивание электролита в объёме ванны, электронагреватель, змеевик охлаждения электролита проточной водой, и датчик температуры. Блок управления температурой электролита позволяет стабилизировать температуру в диапазоне от комнатной до 100°С (зависит от температуры охлаждающей воды и свойств электролита). Это позволяет исследовать влияние различных температур на электрохимические процессы.

Источник питания с блоком формирования импульсов позволяет использовать для экспериментов как постоянный ток, так и различные импульсные режимы, как однополярные, так и биполярные. Характеристики электрических режимов следующие: напряжение до 30 В, ток до 40 А обеих полярностей, длительность импульсов и пауз в диапазоне от 10 мкс до 0,9 с, при возможности регулировки соотношения длительности импульсов и пауз от 1 к 1, до 1 к 9 (см. Рис 3). При этом возможно менять частоту импульсов при сохранении соотношения длительности импульсов и пауз.

Установка испытана в ряде экспериментов по электрохимическому полированию образцов из коррозионностойкой стали, низко- и высокоуглеродистой стали, латуни, меди, сплавов алюминия. В пла-

нах эксперименты по полированию титана. Проведены эксперименты по нанесению цинкового покрытия. В планах опыты по нанесению меди. В результате испытаний установлены особенности обработки, на возникновение которых влияют температура, временные характеристики импульсов тока, или время паузы между ними.



1 - емкость ванны из полипропилена; 2 - сливной кран; 3 – барботёр; 4 - один из анодов; 5 - Электронагреватель; 6 - змеевик охладителя; 7 - блок управления температурой электролита; 8 - подвеска для образцов; 9 - клапан охлаждения

Рисунок 2 – Схема конструкции гальванической ванны.

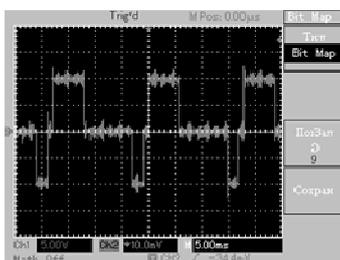


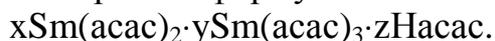
Рисунок 3 – Пример произвольной конфигурации импульсов при соотношении длительности импульсов и пауз 6:9:2:1

Создание данной установки (рис. 1) открывает широкие возможности для разработки и исследования принципиально новых процессов обработки в различных электролитах, как с целью полирования поверхности металлов, так и с целью нанесения покрытий.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ
ОЛИГОМЕРОВ ТРИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА САМАРИЯ**

2,4-Дикетонаты самария(II) и (III) являются перспективными соединениями, используемые в качестве прекурсоров CVD-процессов, при изготовлении постоянных магнитов и катализаторов для тонкого органического синтеза. Во многом свойства, востребованные для научных исследований и в технологических процессах 2,4-дикетонатов самария(II) и (III), зависят от степени их олигомеризации. Трис-2,4-дикетонаты самария(III) представляют собой координационные полимеры с равномерно распределенными дативными связями по всему массиву вещества. Можно предположить, что проведение синтеза 2,4-дикетонатов самария(III) в условиях дефицита лиганда будет приводить к получению координационных полимеров с неравномерным распределением дативных связей, т.е. к образованию олигомеров различных размеров. Дефицит лиганда во время синтеза может быть создан в условиях электролиза с растворяемым самариевым анодом. Анодное окисление самария будет сопряжено с массивным выходом ионов Sm^{3+} в прианодное пространство и приведет к значительному концентрационному доминированию иона комплексообразователя над лигандом.

Была проведена серия экспериментов по анодному окислению самария в ацетонитриле и метаноле с ацетилацетоном (Насас или HL) 0,6М концентрации в бездиафрагменной стеклянной ячейке при подаче постоянного напряжения 3В. Через 20-25 минут электролиза в прикатодном пространстве ячейки начинает появляться обильный белый хлопьевидный осадок соединений самария с ацетилацетоном, состав которого на основании данных элементного и физико-химических методов анализов можно выразить формулой:



Отмечено, что в начале электролиза происходит увеличение плотности тока в течение 20÷25 минут, а затем, одновременно с началом образования осадка, происходит его падение до $\sim 3 \text{ мА/см}^2$. Электрохимические процессы, происходящие в ячейке, можно описать следующими уравнениями:



Таким образом, наблюдается катодное восстановление ацетилацетона с образованием водорода и анодное окисление самария до его трёхвалентного состояния, причём, ионы Sm^{3+} начинают восстанавливаться на катоде до ионов Sm^{2+} , которые образуют с ацетилацетоном нерастворимый в ацетонитриле хелатокомплекс. Увеличение тока в электрохимической ячейке в начале электролиза возможно объясняется генерацией электроактивных частиц: aсac^- , Sm^{3+} и Sm^{2+} . Вывод из реакционной смеси заряженных ионов вследствие комплексообразования и увеличение сопротивления системы ведёт к падению плотности тока. Можно предположить, что валентное состояние самария в синтезируемых ацетилацетонатах будет зависеть также от количества прошедшего через ячейку электричества. При прохождении количества электричества до 900-1000 Кл через электрохимическую ячейку содержание Sm в продуктах электролиза находится на уровне ~33%. При увеличении количества электричества до 1600 Кл содержание металла возрастает почти до ~37%. Одновременно падает мольное содержание нейтрального лиганда. В таблице представлены данные соотношений Sm(II) : Sm(III): Насас для полученных хелатокомплексов в зависимости от количества прошедшего электричества. Как видно из приведённых данных, содержание Sm(II) в составе хелатокомплексов достигает максимума в области 900-1000 Кл и далее начинает заметно снижаться. Одновременно падает содержание нейтрального лиганда. При значениях прошедшего количества электричества более 1500 Кл соотношение содержания Sm(II) и Sm(III) выравнивается и стабилизируется в составе полученных хелатокомплексов.

Формула комплекса	Q, Кл	Sm(II)	Sm(III)	Насас (HL)
		Мольное соотн.		
$5\text{SmL}_2 \cdot 2\text{SmL}_3 \cdot 5\text{HL}$	701	2,5	1	2,5
$2\text{SmL}_2 \cdot \text{SmL}_3 \cdot 2\text{HL}$	860	2	1	2
$\text{Sm}_4\text{L}_8 \cdot 3\text{HL}$	1020	4	0	3
$6\text{SmL}_2 \cdot 5\text{SmL}_3 \cdot 1,5\text{HL}$	1600	1,2	1	0,3
$5\text{SmL}_2 \cdot 6\text{SmL}_3 \cdot \text{HL} \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$	1861	0,8	1	0,6

На основании данных элементного анализа можно предположить, что полученные соединения самария (II) и (III) с ацетилацетоном будут иметь олигомерный характер, размеры которого зависят от условий проведения электролиза. Наличие олигомеров подтверждается данными колебательной и масс-спектрометрии.

На основании данных ИК спектроскопии показано, что для всех соединений самария с ацетилацетоном наблюдается образование квазиароматического металлоцикла, свидетельствующее о вхождении в состав исследуемых хелатов молекул ацетилацетона в ацидоформе. Наличие молекул ацетилацетона в нейтральной форме в их составе подтверждается присутствием как полосы поглощения в ИК спектрах

в интервале $3750-3000\text{ см}^{-1}$, принадлежащей валентным колебаниям гидроксильных групп нейтрального лиганда, так и наличием в области частот $1687-1603\text{ см}^{-1}$ абсорбционных полос, принадлежащих валентным колебаниям координированной карбонильной группы ацетилацетона без образования квазиароматического хелатоцикла. В целом в ИК-спектрах соединений, описываемых общей формулой $x\text{Sm}(\text{acac})_2 \cdot y\text{Sm}(\text{acac})_3 \cdot z\text{Hacac}$, наблюдается ослабление поглощения в интервале $1600-1500\text{ см}^{-1}$ и его усиление в диапазоне до 1400 см^{-1} . Такое поведение частот свидетельствует об ослаблении СО-, СС- полуторных связей, что характерно при углублении процесса полимеризации 2,4-дикетонатных комплексов f-элементов. Возрастание степени полимеризации сопряжено с увеличением количества дативных связей, что можно считать, в целом, признаком формирования олигомеров в синтезированных соединениях.

Анализ масс-спектрометрических данных подтверждает выводы о составе исследуемых хелатокомплексов, сделанные на основании элементного анализа и ИК спектроскопических данных. Так, в масс-спектре $[\text{Sm}_4(\text{Hacac})_3(\text{acac})_8]$ обнаружены достаточно интенсивные сигналы, принадлежащие олигомерам: $[\text{Sm}_2\text{L}_4]^+$, $[\text{Sm}_3\text{L}_6]^+$, $[\text{Sm}_4\text{L}_8]^+$, $[\text{Sm}_5\text{L}_{10}]^+$, $[\text{Sm}_6\text{L}_{12}]^+$, $[\text{Sm}_{10}\text{L}_{20}]^+$, $[\text{Sm}_2\text{L}_4]^+$.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения наноразмерных (от 10 нм) олигомерных соединений самария с ацетилацетоном. В зависимости от количества прошедшего электричества могут быть получены хелаты со смешанной степенью окисления по металлу (самария(II,III)), самария (II) и самария (III).

Причем в первых двух случаях образуются олигомерные соединения наноразмерного уровня.

УДК 621.357.76

С.Н. Юркевич, нач. ТБ ИРД АТ;
Т.Л. Полякова, вед. инж.-технолог;
И.В. Лапич, начальник ТО – главный технолог;
И.М. Ващенко, инж.-технолог;
К.Г. Андриенок, инж.-технолог;
Н.М. Аблажей, инж.-технолог

(ОАО «558 Авиационный ремонтный завод», г. Барановичи)

ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО ХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ДЕТАЛИ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Детали из титановых сплавов широко применяются в авиационной технике. При сравнимой прочности они гораздо легче стальных деталей. Однако уступают стальным деталям по износостойкости.

С целью повышения износостойкости и поверхностной твердости авиационных деталей из титановых сплавов, проводится их хромирование или никелирование.

Электроосаждение хрома на титановые сплавы сопряжено со значительными трудностями. Одной из них является невозможность нанесения хромового покрытия на детали с макробалльностью, по разным источникам, от 7 и более баллов (1) и 5 и более баллов (2).

Выход из ситуации с высокой макробалльностью - это модификация поверхности детали для получения равномерного осажденного герметичного хромового покрытия на изделиях из титановых сплавов (BT3-1, OT4, OT4-1, BT5-1, BT5Л, BT6 (BT6С), BT9, BT22, BT23).

Проведены измерения толщины покрытия, размера макрозерна у края поверхности и в сердцевине четырех образцов штоков с маркировками № 1-№ 4 из титанового сплава BT6С.

Опыты показали, что введение дополнительной операции (алмазного выглаживания) перед 1-м диффузионным отжигом позволило получить качественное хромовое покрытие на образце, имеющем макробалльность 6-7 баллов.

Было установлено, что термодиффузионный отжиг не измельчает размер зерна.

Другой трудностью является образование прижогов после механической обработки. Титановые сплавы чувствительны к нарушениям режимов механической обработки, и при малейшем отклонении от оптимальных значений скорости вращения детали или подачи инструмента образуются прижоги.

Прижог характеризуется: фазово-структурным изменением исходного состояния материала, морфологией (формой) дефектных участков и глубиной распространения (табл. 1). Прижоги резко снижают характеристики сопротивления повторным и знакопеременным нагрузкам.

Кроме выше указанного, на хромирование деталей из титановых сплавов влияют загрязнения, не удаленные до термической обработки (диффузионного отжига). Загрязнения при нагреве до 740 °С изменяют химсостав поверхностного слоя металла, и покрытия на места загрязнений не ложатся.

Для обеспечения защиты от загрязнений необходимо вводить операцию обезжиривания после механической обработки и упаковку в полиэтиленовые мешочки для передачи на термодиффузионный отжиг. В случае проявления такого рода загрязнений, возможно их устранение полированием в пределах допуска на размер.

Таблица 1 – Характеристика прижогов

Характеристика прижогов	1 тип		2 тип
	низкотемпературный		высокотемпературный
Цвет поверхности пленки	темно-серый		от соломенного до коричнево-оранжевого
Морфология	отдельные штрихи	группы штрихов, полосы	группы штрихов, полосы, пятна
Проявление на травленной поверхности	в виде серовато-белых участков по форме прижога		в виде белых участков по форме прижога
Общая глубина дефектного слоя, мкм	до 10 мкм	до (20-50) мкм	(60-120) мкм
Предел усталости плоских образцов	снижает предел усталости на:		снижает предел усталости на
	20%	(50-60) %	(70-90) %
Заключение о дефекте:			
	Данный дефект может быть устранен при удалении слоя дву- и однократной глубины при обработке соответственно методами чистового шлифования или методом гидropескоструйной обработки.		Детали с прижогом 1-й степени должны быть отнесены к окончательному браку. Для восстановления прочностных характеристик сплава до уровня исходных требуется удаление слоя шести-семикратной глубины альфированного слоя с включениями

Процесс нанесения хромового покрытия на детали из титановых сплавов.

Технологический процесс хромирования деталей из титановых сплавов состоит в нанесении комбинированного двухслойного покрытия хром молочный – хром твердый с промежуточным термодиффузионным вакуумным отжигом, улучшающим прочность сцепления покрытия с основой. Обязательными операциями технологии хромирования деталей из титановых сплавов являются шлифование твердого хромового покрытия, позволяющее контролировать прочность сцепления покрытия с поверхностью деталей и предварительное упрочнение поверхности перед 1-м термодиффузионным отжигом. Твердое хромирование необходимо проводить в стандартном серноокислом электролите.

Технологический процесс нанесения хромового покрытия состоит из следующих стадий:

- **контроль на прижоги;**
- **упрочнение (модификация) поверхности;**
- обезжиривание;
- **первый термодиффузионный отжиг в вакуумной печи;**
- пескоструйная обработка поверхности;

- гидридная обработка поверхности;
- молочное хромирование;
- обезжиривание;
- **второй термодиффузионный отжиг в вакуумной печи;**
- пескоструйная обработка поверхности;
- электрохимическая активация;
- твердое хромирование;
- шлифование твердого хромового покрытия.

В отличие от требований к деталям с покрытиями из традиционных сплавов, сталей и алюминиевых сплавов, процесс изготовления деталей из титановых сплавов с хромированием требует повышенного внимания к соблюдению настоящей инструкции, более высокой культуры производства и более тщательного контроля ОТК по следующим причинам:

- процесс более чувствителен к нарушениям и отклонениям от установленных технологических режимов;
- в случае нарушения покрытия в процессе эксплуатации, работоспособность узла трения значительно снизится из-за пониженных антифрикционных свойств титановых сплавов.

Заключение

1. Модифицирование поверхности деталей из титановых сплавов путем изменения механической обработкой макробалльности поверхностного слоя позволяет наносить качественные покрытия на детали со структурой, имеющей макробалльность от 5 и более баллов.

2. Представляется возможным использовать для изменения балльности поверхностного слоя алмазное выглаживание, обкатку роликами, шариком, обработку ультразвуком, взрывом, магнитоимпульсную обработку и иную.

3. Разработана методика определения и устранения прижогов и методы недопущения и удаления загрязнений.

4. Разработана технология нанесения качественного хромового покрытия на детали авиационной техники из титановых сплавов.

5. В результате применения технологии изготовлено и отремонтировано 239 деталей на общую сумму 246 687 долларов США.

ЛИТЕРАТУРА

1 Инструкция ВИАМ ПИ 1.2.089-78 «Хромирование деталей из титановых сплавов».

2 Технологическое указание ТУК 100-75 «Хромирование деталей из титановых сплавов».

3 Инструкция ВИАМ ПИ 1.2.023-77 «Химическое никелирование деталей из титановых сплавов».

УДК 621.78; 621.785.5 + 544.6

А.М. Кузей, д-р техн. наук; В.А. Филимонов, канд. хим. наук
(ФТИ НАН Беларуси, г. Минск);

С.В. Якубовская, канд. техн. наук (БНТУ)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД, ОСАЖДАЕМЫЕ ИЗ АПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

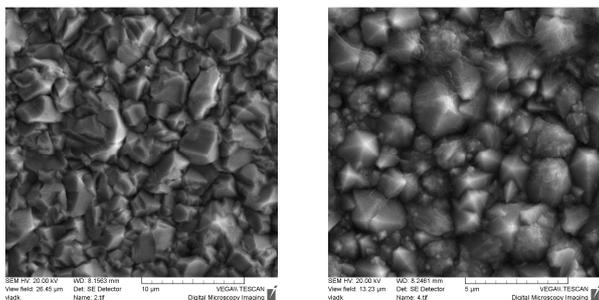
Основным методом получения композиционных электрохимических покрытий является осаждение металлической матрицы из электролита, содержащего дисперсные (ультрадисперсные) частицы. Внедрение этих частиц в растущую металлическую фазу и приводит к формированию дисперсно-армированного композиционного материала [1, 2]. Процессы восстановления ионов металлов и роста металлической фазы сопровождается и побочными процессами на поверхности катода. В электролитах на водной основе это электрохимическое разложение воды и выделение водорода на катоде.

В неводных (апротонных) электролитах взаимодействие растворителя с катодом может приводить к выделению не только водорода, но и более сложных продуктов восстановления, которые могут влиять на состав и структуру формирующейся металлической фазы. Это дает возможность получать электрохимические покрытия с более широким спектром составов и структур, чем в случае применения электролитов на водной основе. В связи с этим представляет интерес получение сплавов и композиционных материалов в форме покрытий из неводных электролитов.

Методами оптической и электронной сканирующей микроскопии, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов изучены процессы формирования покрытий системы никель-вольфрам-углерод из электролитов на основе растворителей карбамида и глицерина. В качестве солей, содержащих ионы металлов, формирующих металлическую матрицу композиционного электрохимического покрытия, использовали хлорид никеля и вольфрамат натрия. Концентрация вольфрамата натрия в электролите составляла 1–6 мас. %, температура электролитов составляла 375 К.

Исследования морфологии поверхности и микроструктуры покрытий, осажденных из электролитов на основе карбамида и глицерина, показали, что, в зависимости от условий электролиза, покрытия имеют различный состав и микроструктуру. В области плотностей тока 3–8 мА/см², вне зависимости от концентрации вольфрамата натрия в электролите, осаждаются покрытия со слабовыраженным микрорельефом поверхности (рис. 1).

Различия в морфологии поверхности покрытий, осажденных из карбамидного и глицеринового электролитов, проявляются в более сглаженной форме рельефа покрытий, осажденных из карбамидного электролита. В случае глицеринового электролита неровности рельефа представляют собой выступы в форме неправильных многогранников (рис. 1, а).



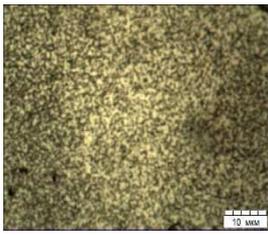
а

б

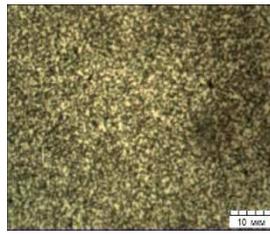
Рисунок 1 - Морфология поверхности покрытий никель-вольфрам-углерод
Плотность тока 8 mA/cm^2 , концентрация вольфрамата натрия – 1 мас. %. Осаждение из электролита на основе: а – глицерина; б – карбамида

В отличие от этого, в морфологии покрытий, осажденных из карбамидного электролита, присутствуют, наряду со сглаженными зернами, микрокристаллические зерна в форме пятигранных пирамид, что определенно указывает на квазикристаллический характер покрытия. Квазикристаллы – металлические сплавы со структурами, включающими элементы симметрии 5-го (реже 10-го, 12-го) порядка, образуются в крайне неравновесных условиях (сверхбыстрое охлаждение расплава) и характеризуются повышенными механическими характеристиками [3]. В нашем случае образование покрытия с такого рода структурой может объясняться диффузионными затруднениями, обусловленными одновременным внедрением в покрытие атомов вольфрама и углерода, существенно отличающихся от никеля и друг от друга по кристаллографическим (атомный радиус, координационное число) и физико-химическим (средство к электрону, электроотрицательность) свойствам.

Микротвердость покрытий, осажденных в этом диапазоне плотностей тока, составляет 3,2–3,7 ГПа (при концентрации вольфрамата натрия 1 мас. %) и 4,1–4,8 ГПа (при концентрации вольфрамата натрия 5 мас. %). Концентрация вольфрама в покрытиях, осажденных из электролитов с 1 мас. % вольфрамата натрия, достигает 0,04–0,07 мас. %, а в покрытиях, осажденных из электролитов с 5 мас. % вольфрамата натрия – 0,38–0,42 мас. %. Микротвердость покрытий слабо зависит от растворителя. Микроструктура покрытий, осажденных из электролитов с 1 и 5 мас. % вольфрамата натрия при плотностях тока 3–8 mA/cm^2 , представляет собой никелевую матрицу с размером зерен 1–3 мкм (рис. 2).



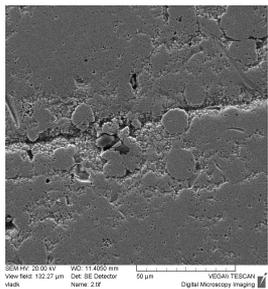
а



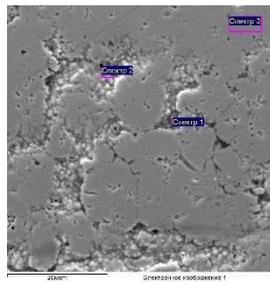
б

Рисунок 2 - Микроструктура композиционных покрытий никель-вольфрам-углерод
Плотность тока 8 мА/см², концентрация вольфрамата натрия – 5 мас. %. Осаждение из электролита на основе: а – карбамида; б – глицерина

Увеличение плотности тока до 15–25 мА/см² приводит к кардинальному изменению структуры и состава покрытий (рис. 3).



а



б

Рисунок 3 - Микроструктура композиционных покрытий никель-вольфрам-углерод
Концентрация вольфрамата натрия 5 мас. %. Плотность тока 20 мА/см². Осаждение из электролита на основе: а – карбамида; б – глицерина

Микроструктура композиционных покрытий никель-вольфрам-углерод, осажденных из карбамидного и глицеринового электролитов, представляет собой зерна «твердого раствора» вольфрама и углерода в никеле, разделенные пленками и частицами углерода (табл., составы соответствуют участкам покрытия, показанным на рис. 3, б).

Таблица – Состав структурных элементов (С, мас. %) композиционного электрохимического покрытия
Концентрация вольфрамата натрия 5 мас. %. Плотность тока 20 мА/см²

Элемент	С	О	Ni	W	Итого
C ₁	39,20	2,67	56,61	1,52	100,00
C ₂	21,13	2,73	73,28	2,85	100,00
C ₃	14,69		82,46	2,85	100,00

Микротвердость композиционных покрытий никель – вольфрам – углерод, осажденных из электролитов с концентрацией вольфрамата натрия 1 мас. %, составляет 2,9–4,5 ГПа, а покрытий, осажденных из электролитов с концентрацией вольфрамата натрия 5 мас. % – 5,9–7,7 ГПа.

Концентрация вольфрама в этих покрытиях составляет 0,09–0,12 и 1,2–1,8 мас. %, соответственно.

Отжиг гомогенизирует микроструктуру покрытий, зерна не выявляются, размеры межзеренных прослоек снижаются (рис. 4). Характер изменения микроструктуры композиционных электрохимических покрытий в зависимости от состава электролитов, режимов осаждения показывает, что внедрение вольфрама в покрытие зависит от режима электролиза и в меньшей степени от концентрации вольфрамата натрия в электролите.

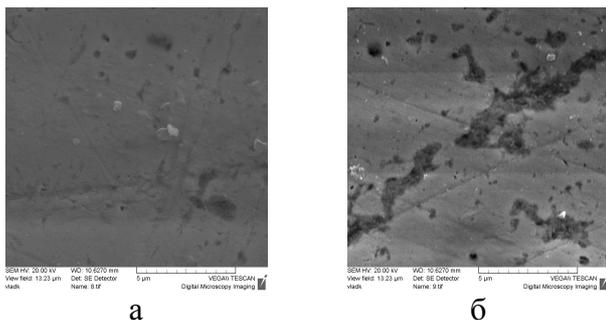


Рисунок 4 - Микроструктура электрохимических композиционных покрытий никель-вольфрам-углерод
Отжиг при 775 К в течение 1 час. Осаждение из электролита на основе: а – карбамида; б – глицерина

Из растворов вольфрамата натрия в карбамиде и глицерине вольфрамовое покрытие не осаждается. В присутствии хлорида никеля вольфрам соосаждается совместно с никелем (и углеродом). Подобный эффект отмечен и при осаждении покрытий Ni-W из водных электролитов [4]. Карбамид и глицерин, являясь комплексообразователями, образуют комплексы с ионами вольфрама и никеля, и восстановление Ni и W происходит совместно из комплексных соединений. Одновременно, при электрохимическом разложении комплексов и растворителя, восстанавливается углерод.

Увеличение микротвердости композиционных покрытий после отжига, сглаживание микрорельефов свидетельствует о взаимодействии углерода с вольфрамом. Термическая устойчивость композиционных покрытий обусловлена присутствием ультрадисперсных частиц углерода как в зернах, так и в прослойках между ними. Отжиг покрытий приводит к формированию на границах раздела металл-углерод ультрадисперсных частиц новой фазы, которые препятствуют развитию процессов роста зерен. Зависимость состава и микроструктуры покрытий от режимов осаждения позволяет варьировать концентрацию углерода и вольфрама в покрытии и механические характеристики покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Горелов С.М. Электроосаждение КЭП на основе никеля с диоксидом титана / С.М. Горелов, А.А. Князева, В.Н. Кудрявцев, Т.Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – Т.22. – №1. – С.7-11.
- 2 Зяблинцева О.В. Осаждение композиционных электрохимических покрытий с заданным содержанием дисперсной фазы / О.В. Зяблинцева, В.В. Зяблинцев, А.М. Великолуг // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – № 2. – С. 36-41.
- 3 Векилов, Ю.Х. Квазикристаллы / Ю.Х. Векилов, М.А. Черников // Успехи физических наук. – Т. 180. - № 6. – 2010. – С. 561-586.
- 4 Васько, А.Т. Электрохимия тугоплавких металлов / А.Т. Васько, С.К. Ковач. – Киев: Техника, 1987. – 147 с.

УДК 544.6.5: 544.4:661

В.В. Жилинский, канд. хим. наук, доц.;

А.А. Черник, канд. хим. наук, доц.;

В.С. Безбородов, д-р хим. наук;

С.Г. Михаленок, канд. хим. наук, доц.

(БГТУ, г. Минск);

Г.В. Козак, директор; С.В. Данилович, зам. директора

(УП «Дисплей», г. Минск)

О ВЛИЯНИИ СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

В настоящее время наблюдается чрезвычайно высокий интерес к прозрачным электропроводящим материалам, который можно объяснить значительным увеличением объемов выпуска и повсеместным применением жидкокристаллических (ЖК) дисплеев, солнечных элементов, сенсорных панелей и др. Пленки смешанного оксида системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ с содержанием второго оксида около 10 %, характеризующиеся коэффициентом оптического пропускания на уровне 80 - 85% и поверхностным сопротивлением менее 50 Ом/кВ, обеспечивают наилучшее сочетание электропроводности, оптического пропускания и технологичности обработки с помощью физико-химических методов травления. Однако, учитывая высокую вероятность возникновения в ближайшем будущем дефицита индия и связанные с этим проблемы, представляло интерес провести поиск новых альтернативных материалов с высокими эксплуатационными, технологическими и экономическими характеристиками.

Одним из перспективных подобных материалов является прозрачный структурированный слой алюминия, который может быть получен на поверхностях стеклянных подложек с использованием технологии формирования анодного нанопористого оксида алюминия [1].

В продолжение исследований электрохимических методов создания структурированных слоев оксида алюминия в различных кислотных электролитах (электролитах на основе щавелевой, молочной, лимонной и др. кислот) и температурных режимах [2] мы изучили процесс электрохимического формирования и роста пористого оксида алюминия в щавелевокислых электролитах в температурной области от 20°C до 40°C.

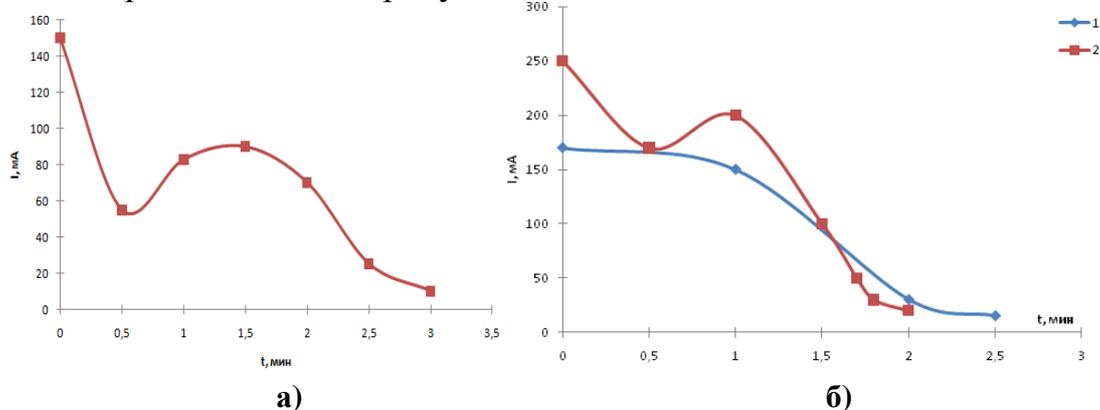
Нанопористый слой оксида алюминия формировали на тонких пленках чистого алюминия, напыленных магнетронным методом на стеклянные пластины. Подготовка стеклянных подложек с напыленным слоем алюминия осуществлялась согласно методике [3]: трафа-

ретное нанесение химически стойкого лака по контуру пластины шириной 2 мм и на расстоянии 3 мм от верхнего края пластины; сушка лака под вытяжкой продолжительностью 30 мин; обезжиривание в этиловом спирте продолжительностью 0,5 мин.

Подготовка алюминия перед процессом анодирования осуществлялась в несколько этапов: травление в 30 масс. % КОН при температуре 60°C продолжительностью 30 с; промывка в деионизированной воде при температуре 20°C в течение 1 мин; осветление 30 масс. % HNO₃ при температуре 20°C продолжительностью 30 с; промывка в деионизированной воде при температуре 20°C продолжительностью 1 мин.

Процесс формирования пористого оксида алюминия осуществлялся в электрохимической установке с использованием источника напряжения МНИПИ Б5-7817, амперметра, цифровая регистрация хроноамперограмм проводилась с помощью мультиметра АРРА. В качестве противоэлектрода выступал сетчатый титан. В качестве электролита использовали 0,6 М раствор щавелевой кислоты и 0,6 М раствор H₂C₂O₄ с добавлением гидрохлорида 3-N,N-диметил-4-(*транс*-4-пропилциклогексил)пропиофенона (ГХ).

Хроноамперограммы анодирования алюминия в щавелевой кислоте при температуре 40°C для образцов с различной толщиной алюминия представлены на рисунке 1.



а) толщина алюминия 800 нм; б) толщина алюминия 1000 нм

Рисунок 1 – Хроноамперограмма анодирования алюминия при U=50,5В в 0,6 М растворе щавелевой кислоты при 40°C

Следует отметить, что сразу после включения напряжения происходил рост барьерного анодного слоя, создающего значительное сопротивление, что приводило к падению плотности тока впервые секунды анодирования. С увеличением толщины барьерного слоя увеличивалась температура электролита в приэлектродном слое, что способствовало повышению растворимости анодной пленки. Это приводило к тому, что сформировавшийся барьерный слой начинал не-

сколько растворяться, что сопровождалось уменьшением сопротивления и некоторым увеличением плотности тока. Падение тока привело к частичному растворению оксида с образованием пор, а последующие скачки тока к увеличению их диаметра.

Из графика видно, что увеличение толщины слоя алюминия сопровождается уменьшением времени анодирования. Наличие второго максимума на хроноамперограммах анодирования пленочных алюминиевых образцов, может быть связано с интенсификацией процессов разрастания пор в анодном оксиде в условиях достаточно интенсивного локального разогрева истонченного алюминиевого проводника на поверхности стеклянной подложки. Хроноамперограмма сквозного анодирования в щавелевокислом электролите с добавлением анизотропной добавки (ГХ) представлена на рисунке 2.

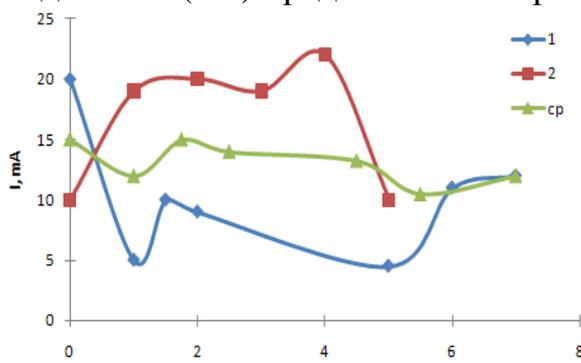


Рисунок 2 – Хроноамперограммы анодирования алюминия при $U=50,5В$ для электролита $0,6 М$ щавелевой кислоты и $0,333 г$ анизотропной добавки (ГХ)

Наращивание пористой пленки производилось при комнатной температуре. При дальнейшем увеличении температуры при подаче напряжения анодирования происходила электрохимическая деструкция органических молекул, о чем свидетельствуют темные пленки на поверхности подложки. Предположительно, замедление процесса сквозного анодирования

связано с физической блокировкой поверхности алюминия молекулами жидких кристаллов [4]. На рисунке 3 представлены микрофотографии, выполненные на приборе AFFRI-MVDM8, поверхности анодированного алюминия в различных электролитах при комнатной температуре.

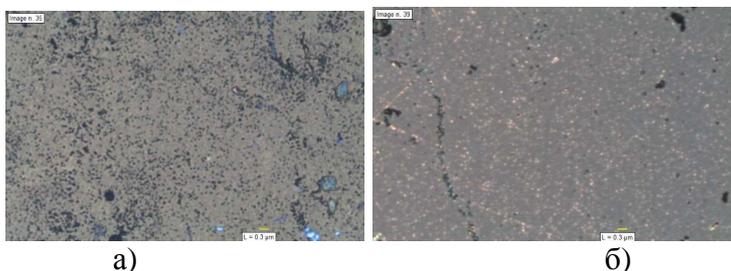


Рисунок 3 – Микрофотографии поверхности анодированного алюминия (а) в $0,6 М$ щавелевокислом электролите и (б) в $0,6 М$ щавелевокислом электролите с добавлением $0,333 г$ анизотропной добавки (ГХ) при комнатной температуре

Таким образом, проведенные исследования показали, что электрохимическое анодирование алюминия в кислотных электролитах с успехом может быть использовано для получения электропроводящих структурированных (упорядоченных) слоев алюминия, которые могут найти применение при производстве жидкокристаллических устройств. При этом, меняя состав электролита и температурные режимы анодирования, можно контролировать размер пор и их упорядоченность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tony Fu-Lai Yu, 5 Technological catching-up in East Asia / Tony Fu-Lai Yu, Yuen Wai-Kee, Diana S. Kwan // International Economic Development: Leading Issues and Challenges. – 2014.

2. Smirnov, A. Self-organized nanostructured anodic oxides for display applications / A. Smirnov, P. Jaguiro, A. Stsiapanau, Y. Mukha // Semiconductor Physics, Quantum Electronic and Optoelectronics. – 2010. – Vol.13, №3 – P.305-308.

3. Ресурсосберегающий метод формирования ориентирующих структур для жидкокристаллических приборов / Богомазова Н.В., Жилинский В.В., Черник А.А., Воынец О.С. Безбородов В.С., Жарский И.М. // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26-28 ноября 2014 г.: в 2 ч. – Минск : БГТУ, 2014. – Ч. 2. – С. 241–245.

4. Design and application of anisotropic nanostructured conductive and alignment coatings / A. Chernik, V. Zhyllinski, I. Zharski, V. Bezborodov, S. Mikhalyonok, A. Smirnov, A. Stsiapanau, I. // 25th International Liquid Crystal Conference. - Dublin. - 2014. - P1. - P.125.

УДК 53

В.В. Жилинский, канд. хим. наук, доц.;
А.А. Черник, канд. хим. наук, доц.; В.С. Безбородов, д-р хим. наук;
С.Г. Михаленок, канд. хим. наук, доц.;
Н.М. Кузьменок, канд. хим. наук, доц. (БГТУ, г. Минск)
Г.В. Козак, директор; С.В. Данилович, зам. директора
(УП «Дисплей», г. Минск)

АНИЗОТРОПНЫЕ ДОБАВКИ И ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Промышленное производство устройств отображения информации на жидких кристаллах (ЖК) с ежегодным объемом выпуска в сот-

ни миллионов штук (активно-матричные дисплеи для телевизионной и компьютерной техники, мобильные телефоны и др.) основано на использовании прозрачного проводящего оксида In_2O_3 , легированного оловом или цинком, с оптическим пропусканием на уровне 80 – 85% и поверхностным сопротивлением менее 50 Ом/□ [1, 2]. Однако, разведанные мировые запасы исходных материалов, прежде всего индия, весьма ограничены и в ближайшие несколько лет промышленность может столкнуться с их существенным дефицитом.

Одним из альтернативных электропроводящих материалов для таких устройств является высокоупорядоченная сетчатая наноразмерная структура на основе алюминия. Такая структура может быть сформирована с использованием технологии самоорганизованного роста пористого анодного оксида алюминия (АОА) и последующего его травления [3]. Уровень оптического пропускания такой структуры напрямую зависит от степени упорядочивания алюминиевых элементов.

Целью данной работы являлось исследование процесса электрохимического формирования и роста структурно-ориентированного пористого оксида алюминия в присутствии анизотропных добавок и поверхностно-активных веществ. Нанопористый оксид алюминия формировали в щавелевокислом электролите с добавлением анизотропных добавок – структурообразователей. В качестве структурообразователей использовали анизотропные соли аммония: хлориды 3-(4-гексил-фенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммония (A1) и 3-(4-метокси-фенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммония (A2), триметилдодецил-аммоний бромид (A3) и диметилбензилдодециламмоний бромид (A4) в количестве от 0,1 г/л до 0,7 г/л. Катодом являлась нержавеющая сталь.

Образцы представляли собой стеклянную подложку со слоем алюминия толщиной 1 мкм, нанесенного методом вакуумного напыления. Размеры подложек 20 x 10 мм. На подложку наносился слой химически стойкого лака, который отделял непосредственную поверхность анодирования и место фиксации пластины.

Для получения анодированных образцов применяли источник постоянного тока марки МНИПИ Б5-78/7. Для контроля значения температуры 17 использовали магнитную мешалку с подогревом DRAGONLAB MS7-H550-Pro. Цифровая регистрация хроноамперограмм производилась с помощью мультиметра АРРА 107. Микрофотографии поверхности анодированного алюминия выполнены на приборе AFFRI-MVDM8 при увеличениях x400. Морфологию покрытия исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа

JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Измерения оптического пропускания образцов проводились с использованием спектрофотометра СФ-26.

Хроноамперограммы анодирования алюминия приведены на рисунке 1.

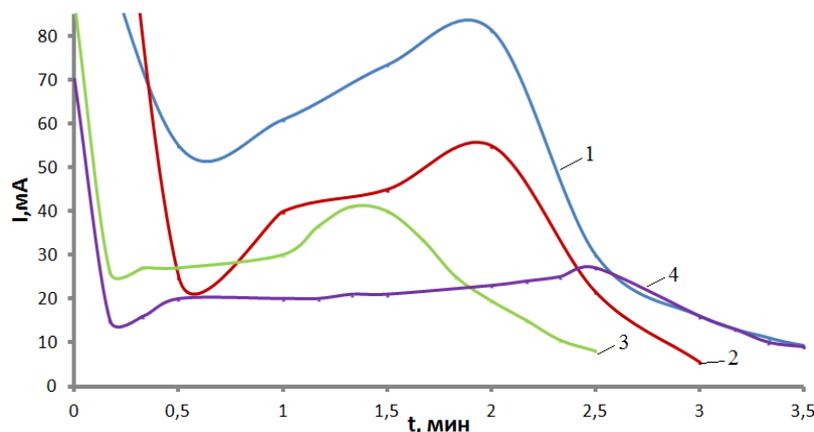


Рисунок 1 - Хроноамперограммы анодирования алюминия при $U=50 \text{ В}$ в $0,5 \text{ М}$ щавелевой кислоты с добавлением структурообразователей: 1 – А1; 2 – А2; 3 – А3; 4 – А4

Проведенные исследования показали, что с увеличением толщины барьерного слоя АОА растет температура электролита в приэлектродном слое, что способствует повышению растворимости оксидной пленки и увеличению тока. Наличие второго максимума на хроноамперограммах связано с интенсификацией процессов разрастания в порах АОА в условиях локального разогрева истонченного алюминиевого проводника. Замедление процесса анодирования в присутствии А1 и А2, по-видимому, обусловлено физической блокировкой поверхности алюминия молекулами. Анизотропные добавки А1 и А2 являются амфифильными и при достижении своей критической концентрации мицеллообразования на поверхности пленки формируются мицеллы, определяющие размер пор в матрице АОА.

Оценка размеров сквозных пор осуществлялась посредством измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур проводник-диэлектрик-электролит (ПДЭ) при прямом и обратном смещениях в диапазоне напряжений от 0,5 до 9 В с шагом 0,5 В [4]. Для уточнения диапазона доминирующего размера пор осуществлялось снятие вольт-амперных характеристик структуры проводник-диэлектрик-электролит при различных концентрациях КСl в электролите в условиях прямого смещения (6, 7, 8 В).

Оптически прозрачные пленки оксида алюминия с коэффициентом пропускания 50-55% в интервале длин волн 450-650 нм были получены при введении в электролит добавки А1. Применение добавки

A2 снижает коэффициент светопропускания на 10 %. О большей прозрачности образцов свидетельствует более высокий коэффициент пропускания для образцов с A1.

Введение в электролит добавок A3 и A4 позволяет получать пленки оксида алюминия со степенью пропускания 40 и 35% соответственно. При этом следует отметить, что увеличение концентрации добавок в электролите в интервале значений 0,1 – 0,5 г/л приводит к снижению степени пропускания света для электролита с добавкой A3 и увеличению с добавкой A4.

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование анизотропных добавок в растворах щавелевой кислоты позволяет получать упорядоченные, воспроизводимые и однородные по всей анодируемой площади наносетчатые алюминиевые пленки. При этом варьирование добавками и их концентрациями позволяет целенаправленно менять соотношение размеров наносетки и пор наносетчатых алюминиевых пленок. Дополнительные исследования показали, что полученные методом самоорганизованного роста пористого анодного оксида алюминия прозрачные наноструктурированные слои алюминия имеют параметры шероховатости $R_a=0,015$ мкм, $R_z=0,0706$ мкм, $R_{max}=0,1009$ мкм и характеризуются повышенной химической активностью при ИК нагреве. Данные пленки могут использоваться в качестве самозатемняющихся стекол в ИК оптике, дисплейной техники различного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самарин, А.В. Жидкокристаллические дисплеи: схемотехника, конструкция, применение / А.В. Самарин. – М., 2002. – 310с.
2. Carter, С.Е. Modification of indium-tin oxide surfaces: enhancement of solution electron transfer rates and efficiencies of organic thin-layer devices: dis. degree of doc. of phil. / С.Е. Carter.– 2006. – № 6–Р. 324.
3. Hubarevich A., Marus M., Stsiapanau A., Smirnov A., Zhao J., Fan W., Wang H., Sun X. W.Transparent conductive nanoporous aluminium mesh prepared by electrochemical anodizing./ *Physica Status Solidi A* **212** pp 2174- 2178. – 2015.

И.В. Антихович, ассист.; А.А. Черник, зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ
А.И. Волков, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

**ПРИМЕНЕНИЕ ИМПУЛЬСНОГО РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ
НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ**

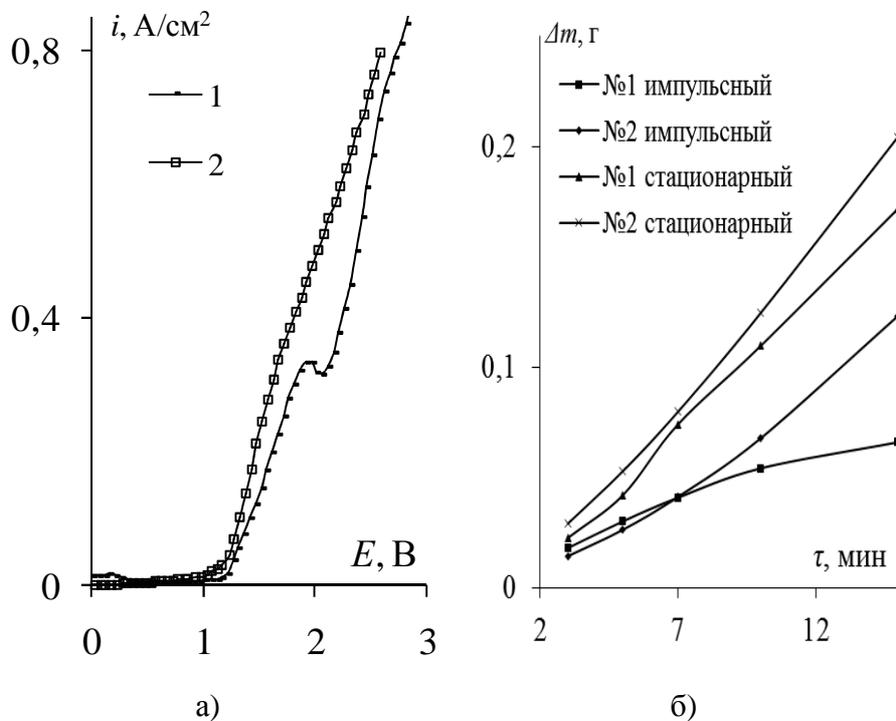
Электрохимическое полирование является как отдельным видом финишной обработки поверхности, так и методом подготовки поверхности перед нанесением покрытий. Применение импульсного режима электролиза при полировании позволяет наряду со снижением трудоемкости изготовления деталей повысить качество и эксплуатационные характеристики поверхности. В настоящее время для электрохимического полирования нержавеющей стали в безхромовых электролитах чаще всего используют растворы на основе кислот с добавками органических и неорганических компонентов. Важным условием работоспособности электролита является определенная плотность ($1,65 \square 1,68$ г/см³).

Цель работы – изучить влияние импульсного режима электролиза на процесс полирование нержавеющей стали в безхромовых электролитах.

Электрохимические исследования осуществляли с помощью потенциостата Autolab 302 в стандартной трехэлектродной ячейке. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный. Значения потенциалов пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Температура поддерживалась с помощью водяной бани БВ-04. Импульсный электролиз осуществляли на источнике питания KRAFT Klex. Время импульса 2 секунда, время паузы 1 секунда. Исследование микрорельефа проводили на профилометре-профилографе Абрис ПМ7. В качестве катодов и анодов использовались заготовки из стали AISI-304L размерами 30×25×2 с исходной шероховатостью поверхности R_a 0,25–0,4 мкм, которая обеспечивалась шлифованием наждачной бумагой с размером зерна 10 мкм. Величину съема металла определяли гравиметрическим методом.

Анодные поляризационные кривые нержавеющей стали представлены на рис. 1, а. На кривой 1, полученной в растворе № 1 можно выделить три участка характеризующие различные стадии процесса. Первый подъем кривой отвечает процессу растворения стали. Следствием этого является увеличение концентрации ионов металла в прианодном слое электролита и частичная пассивация электрода при потенциале 1,87 В. Область пассивности узкая и находится в диапазоне от 1,9 до 2,1 В. Второй подъем кривой наблюдается при плотности то-

ка $0,32 \text{ A/cm}^2$ и указывает на начало нового процесса – разряда ионов кислорода. Выяснили, что выделение кислорода не влияет на качество полирования нержавеющей стали. У электролита состава № 2 область пассивации отсутствует.



а – Анодная поляризационная кривая нержавеющей стали;
 б – Зависимость съема металла от времени электрополирования

Рисунок 1

Увеличение продолжительности полирования сопровождается пропорциональным возрастанием съема металла как в случае импульсного, так и стационарного электролиза (рис. 1, б). При этом замена постоянного тока на нестационарный позволяет по истечении 15 минут снизить съем металла в 1,7 раза для электролита № 2.

Для электролита № 1 подобная замена приводит к росту съема металла на 10%. Уменьшение съема металла происходит за счет введения паузы в случае импульсного электролиза. При увеличении времени полирования от 3 до 15 минут при импульсном режиме электролиза съем металла возрастает в 23 раза для состава № 1 и в 15 раз для состава № 2. Основные параметры шероховатости R_a , R_z представлены в табл. 1.

По полученным изображениям (рисунок 2) видно, что при увеличении плотности тока существенно меняется микроструктура поверхности, сглаживается микрорельеф. Увеличение плотности тока до $1,28 \text{ A/cm}^2$ позволяет получить зеркальный блеск поверхности как в

случае стационарного (а, г) так и импульсного электролиза (б, е). Использование импульсного электролиза взамен стационарного позволяет сгладить топографию поверхности.

Таблица 1 – Зависимость параметров шероховатости R_a , R_z (мкм) от температуры электроимпульсного полирования и плотности тока
 $T_{\text{имп}} = 2 \text{ сек}$ $T_{\text{паузы}} = 1 \text{ сек}$ $R_a^{\text{нсх}} = 0,241$; $R_z^{\text{нсх}} = 0,487$

i, А/см ²	Электролит № 1				Электролит № 2			
	R_a	R_z	R_a	R_z	R_a	R_z	R_a	R_z
0,4	0,135	0,636	0,139	0,429	0,167	0,418	0,129	0,455
0,6	0,108	0,484	0,158	0,360	0,150	0,361	0,173	0,512
0,8	0,220	0,531	0,087	0,378	0,097	0,556	0,133	0,353
1	0,087	0,477	0,101	0,391	0,114	0,478	0,235	0,411
1,2	0,074	0,568	0,127	0,456	0,065	0,434	0,081	0,441
1,4	0,075	0,487	0,052	0,512	0,147	0,356	0,063	0,370
T, °C	50		80		50		80	

Микроструктура поверхности при различных режимах электролиза представлена на рисунок 2.

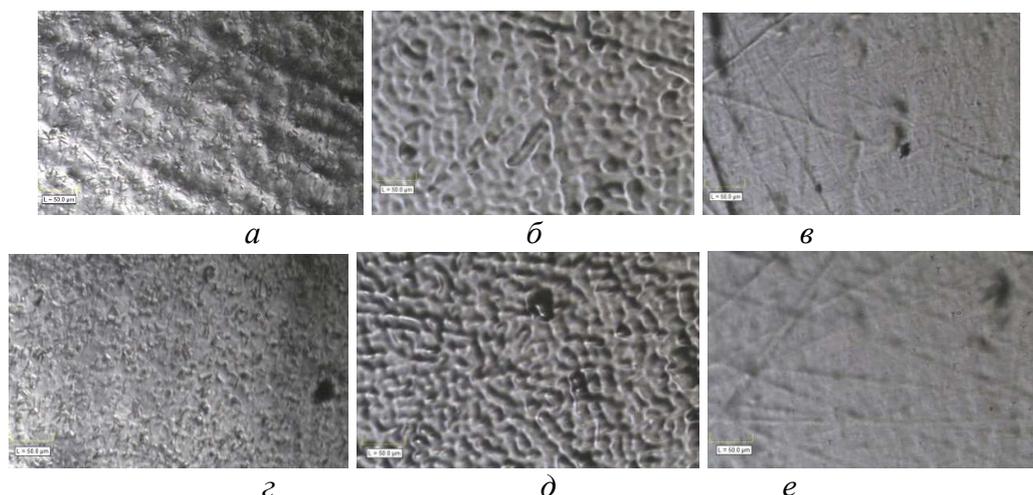


Рисунок 2 – Микроструктура поверхностей (x100), полученные при температуре электролита 80 °C в стационарном (а, г) и импульсном (б, в, д, е) режимах, состава: № 1 – а-в, № 2 – г-е
Плотность тока, А/см²: а-в – 0,9, г-е – 1,28

Таким образом, применение импульсного электролиза и электролита на основе уксусной и ортофосфорной кислот позволяет получить поверхность с зеркальным блеском и параметром микрошероховатости R_a 0,052 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электроимпульсное полирование сплавов на основе железа, хрома и никеля / Ю. В. Синькевич [и др.]. – Минск : БНТУ, 2014. – 325 с.
2. Гриллихес, С.Я. Полирование, травление и обезжиривание металлов. – Л.: Машиностроение, 1971. – 128 с.

З.Е. Игнатъев, А.А. Шатульский
(ФГБОУ ВО Рыбинский государственный авиационный
университет имени П.А.Соловьева)

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЕСКОСТРУЙНОЙ
ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ И ВЫДЕРЖКИ
НА ГЛУБИНУ РЕКРИСТАЛЛИЗОВАННОГО СЛОЯ
В МОНОКРИСТАЛЛИТНЫХ ОТЛИВКАХ
ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ**

Создание новых газотурбинных двигателей (ГТД) для авиации, а также транспортных и стационарных газотурбинных установок (ГГУ) во многом определяется разработкой новых жаропрочных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами. Тяга двигателя, характеристики его экономичности и массогабаритные показатели зависят от температуры газа на входе в турбину и количества отводимой теплоты. Поэтому основная тенденция развития газотурбинных двигателей состоит в непрерывном увеличении температуры газа на входе в турбину. В свою очередь это требует повышения служебных характеристик материалов горячего тракта двигателя и прежде всего длительной прочности и термостойкости жаропрочных сплавов [1].

После литья монокристаллитные лопатки проходят несколько технологических операций, включая обрезку литников, пескоструйную очистку поверхности, травление, механическую обработку пера лопатки для обеспечения требуемых геометрических размеров. Однако в результате такой обработки на поверхности лопатки образуется наклепанный слой.

Склонность сплава к поверхностной рекристаллизации определяется его химическим составом и степенью совершенства монокристаллитной структуры. Следует отметить, что монокристаллитные сплавы, содержащие в своем составе рений, менее склонны к поверхностной рекристаллизации. Монокристаллитные отливки с сильно развитой блочной субструктурой более склонны к рекристаллизации поверхностных слоев.

Отсутствие в составе монокристаллитных сплавов упрочнителей зёрен, в частности карбидов, боридных фаз и т.п. приводит к значительному снижению когезивной прочности границ рекристаллизованных зерен при высоких температурах. Это в свою очередь существенно снижает несущую способность рабочего сечения лопаток, особенно при длительных циклических испытаниях. Следует иметь в виду и масштабный эффект, заключающийся в том, что длительная прочность сплавов зависит от геометрических размеров образца: чем

меньше площадь поперечного сечения образца, тем ниже его длительная прочность [2].

Решение задачи влияния режимов предварительной пескоструйной обработки на толщину рекристаллизованного слоя и свойства изделий решали экспериментально. Три цилиндрических образца подвергались разным режимам пескоструйной обработки. Данные о режимах представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы пескоструйной обработки образцов.

Номер образца	Давление, атм.	Время, с
1	1,5	60
2	3	60
3	5	60

После пескоструйной обработки образцы разрезались на части с целью дальнейших температурных испытаний. Режимы испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Режимы температурных испытаний образцов

Режимы обработки	Давление, атм	Режимы обработки	Давление, атм	Режимы обработки	Давление, атм
1 - $T=1000^{\circ}\text{C}$, $\tau=2$ ч	1,5	4 - $T=1100^{\circ}\text{C}$, $\tau=2$ ч	1,5	7 - $T=1200^{\circ}\text{C}$, $\tau=2$	1,5
	3		3		3
	5		5		5
2 - $T=1000^{\circ}\text{C}$, $\tau=12$ ч	1,5	5 - $T=1100^{\circ}\text{C}$, $\tau=12$ ч	1,5	8 - $T=1200^{\circ}\text{C}$, $\tau=12$ ч	1,5
	3		3		3
	5		5		5
3 - $T=1000^{\circ}\text{C}$, $\tau=24$ ч	1,5	6 - $T=1100^{\circ}\text{C}$, $\tau=24$ ч	1,5	9 - $T=1200^{\circ}\text{C}$, $\tau=24$ ч	1,5
	3		3		3
	5		5		5

Исходя из полученных данных, можно выявить ряд общих закономерностей развития поверхностной рекристаллизации монокристаллитных отливок из жаропрочных никелевых сплавов.

1. При температуре выдержки 1000°C рекристаллизации не происходит, независимо от давления обработки поверхности. Установлено, что размер упрочняющей фазы в поверхностном слое отливок составляет 0,1...0,4 мкм. Температура начала рекристаллизации ниже температуры солвус, т.е. находится в двухфазной области. Скорость рекристаллизации в двухфазной области невелика, так как миграция рекристаллизованных границ тормозится частицами γ' -фазы, выделениями эвтектики γ/γ' и порами.

2. При температуре выдержки 1100°C упрочняющая фаза начинает растворяться, при этом ее размер составляет менее 0,1 мкм. Судя по всему, упрочняющая фаза уже не может служить барьером для ми-

грации рекристаллизованных границ. Кроме того, выделения эвтектической фазы, наблюдаемые при времени выдержки $\tau=2$ ч, оттесняются вглубь материала на некоторое расстояние.

3. При увеличении температуры выдержки увеличивается глубина слоя растворенной γ' -фазы и, соответственно, рекристаллизованного слоя. Bing ZHANG и др. в работе [3] получили зависимость глубины рекристаллизованного слоя от температуры выдержки, что представлена на Рис. 1. Результаты проведенных экспериментов лишь подтверждают данную зависимость.

4. Давление прессования при пескоструйной обработке поверхности практически никак не влияет на процесс рекристаллизации. Более того, даже незначительное давление (1,5 атм.) при условии длительной выдержки (более 2 ч) и температуры более 1000°C начинается процесс рекристаллизации.

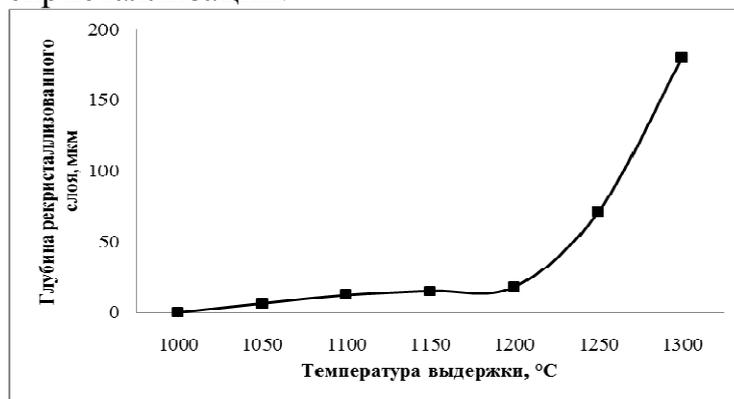


Рисунок 1 – Зависимость глубины рекристаллизованного слоя от температуры выдержки

Таким образом, по результатам проведенных экспериментов можно сказать, что для монокристаллитных отливок можно применять пескоструйную обработку, но только при температуре эксплуатации не выше 1000°C .

ЛИТЕРАТУРА

1. Шалин Р.Е., Светлов И.Л., Качалов Е.Б. и др. Монокристаллы никелевых жаропрочных сплавов. – М.: Машиностроение, 1997. – С. 5–7.

2. Шатульский А.А. Голубенцев А.В. Повышение выносливости рабочих лопаток газотурбинных двигателей на основе совершенствования технологии литья.- Заготовительные производства в машиностроении. 2015. № 6. С. 3-7.

3. Bing ZHANG, Xue-gang CAO, De-lin LIU, Xin-ling LIU Surface recrystallization of single crystal nickel-based superalloy// Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Volume 23, Issue 5, May 2013, Pages 1286-1292.

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
НА МОРФОЛОГИЮ ОСАДКОВ ТЕЛЛУРА ПРИ ЕГО
ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ**

Введение. Теллур и его соединения широко используют для легирования чугуна, стали, свинца и меди, а также в производстве катализаторов, специальных стекол, инсектицидов и гербицидов. Новой и быстроразвивающейся областью использования теллура является электроника. Для этой цели необходим теллур высокой чистоты и поэтому разработка методов его получения является актуальной задачей.

Основной способ получения теллура – электролиз кислых или щелочных растворов, образующихся при гидрометаллургической переработке анодных шламов производства меди [1]. Поскольку процесс электролиза проводится, как правило, в гальваностатическом режиме, то из-за снижения со временем концентрации теллуриит-ионов в растворе плотность тока неизбежно выходит на “предельное” значение, что вызывает ряд негативных последствий. Кроме возможности протекания побочных реакций образования ионов теллурида и их взаимодействия с катодным теллуридом [2] приближение к области потенциала предельного тока ведёт к ухудшению качества осадка, образованию дендритов и их осыпанию. Это в свою очередь способствует захвату примесей из раствора и снижению чистоты продукта.

Поскольку одним из эффективных путей воздействия на структуру катодных осадков является использование поверхностно-активных веществ, интересно исследовать их влияние применительно к условиям получения теллура высокой чистоты электролизом щелочного раствора теллурида калия, что и является целью данной работы. Положительный эффект добавки лигносульфоната натрия на морфологию и термоэлектрические свойства осадков теллура из его азотно-кислых растворов отмечены в работе [3]. Аналогичных публикаций по влиянию ПАВ на процесс осаждения теллура из щелочных электролитов нами не обнаружено.

Методика. Катодные осадки Те толщиной 100 мкм получали в гальваностатическом режиме в прямоугольной ячейке с параллельным расположением катода (нержавеющая сталь) и анода (металлический теллур). Рабочая площадь катода составляла 1 кв. см, ток $I = 60$ мА. В качестве электролита применяли раствор, содержащий 0,5М K_2TeO_3 и 3М КОН. В качестве органических добавок использовали лигносульфонат натрия и широко применяемый в гальванотехнике смачиватель ОП-10, представляющий собой полиэтиленгликолевый эфир.

Вольтамперометрические измерения кинетики осаждения Те проводили на механически обновляемом графитовом электроде (диаметр 2мм), на торец которого из рабочего электролита при потенциале – 1,1В был предварительно нанесен осадок теллура толщиной 3 мкм. Для измерений использовали потенциостат ИРС-compact (ИФХиЭ РАН, Россия), потенциалы катода измерены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Морфологию поверхности катодного осадка исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM-1000 (Япония)¹ с приставкой для элементного анализа.

Результаты. Как следует из катодных поляризационных кривых (рисунок 1), в растворе без органических добавок ток восстановления Те начинается с потенциала катода примерно – 700 мВ и растет вплоть до предельного тока диффузии при $\varphi = -1300$ мВ

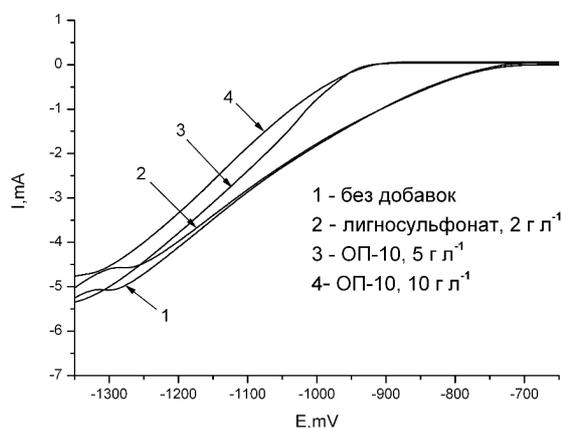


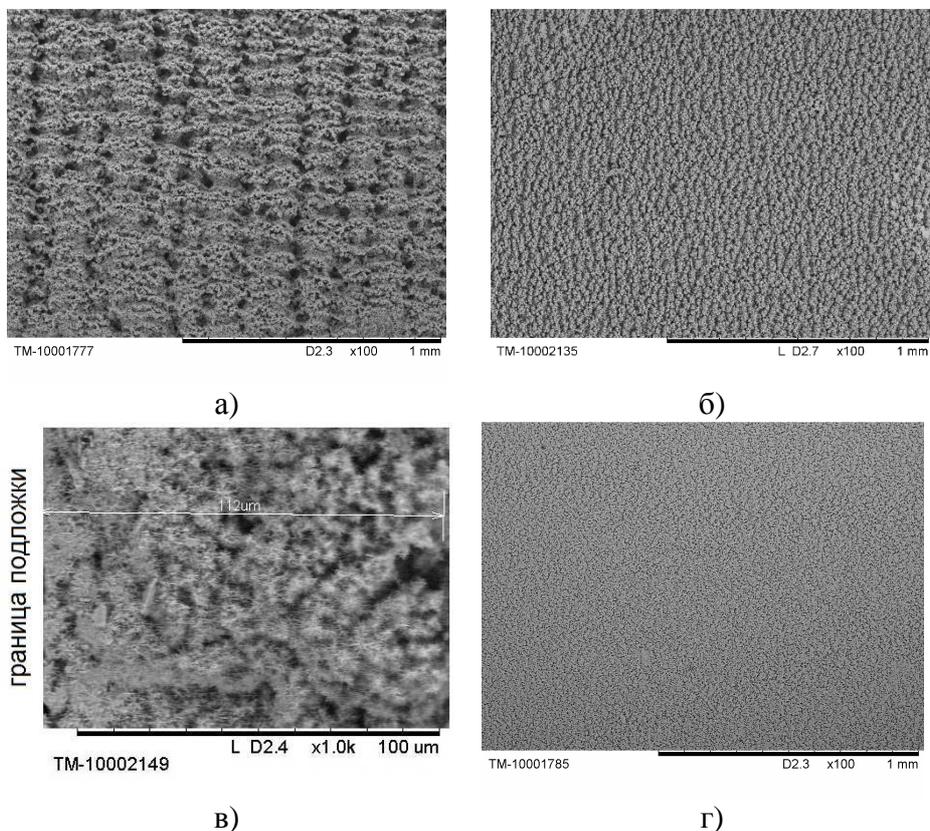
Рисунок 1 - Влияние добавок на катодные вольтамперограммы теллура. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

Действие лигносульфоната натрия слабо влияет на кинетику осаждения теллура, приводя лишь к небольшому ингибирующему эффекту, заметно проявляющемуся при потенциалах более – 1,1 В. Наоборот, добавка ОП-10 очень сильно сказывается на токе осаждения теллура. В области потенциалов до – 920 мВ процесс осаждения полностью подавлен, а значительное ингибирование наблюдается в широкой области потенциалов вплоть до предельного диффузионного тока. Поэтому логично ожидать положительное влияние этой добавки и на морфологию катодных осадков теллура.

Действительно, как видно из электронномикроскопических снимков поверхности, осадок теллура из раствора без добавки уже

¹ Авторы работы выражают благодарность директору ООО «Сибирские химические технологии» Яцунову В.В. за предоставление соединений теллура и проб производственного электролита, а также к. х. н. Матвиенко А.А. за помощь в получении электронномикроскопических снимков катодных осадков

при толщине 100 мкм имеет наиболее грубую пористую структуру с большим количеством нитевидных дендритов на поверхности осадка и периодическими (примерно через 100-250 мкм) вертикальными рядами с повышенной пористостью (рисунок 2а).



. а) - без добавки ПАВ; б) - с добавкой 2 г/л лигносульфоната натрия;
 в) – поперечное сечение этого осадка; г) - с добавкой 10 г/л ОП-10
Рисунок 2 - Морфология осадков теллура, полученных из растворов

Это приводит к трудности отмывки такого осадка от реактивов и снижению чистоты катодного теллура. Добавка лигносульфоната натрия улучшает морфологию осадка (рис. 2б): практически исчезают периодические ряды пустот, уменьшается размер кристаллов. Тем не менее, из снимка поперечного сечения осадка (рис. 2в) видно, что осадок остается плотным только в достаточно тонких слоях ($\approx 20-30$ мкм). С ростом толщины осадка количество и размер пор заметно увеличивается, и на поверхности также формируются нитеобразные дендриты.

Наиболее сильный сглаживающий эффект на морфологию катодного осадка теллура из щелочных электролитов оказывает добавка ОП-10 (рис. 2г): осадок получается равномерный и гладкий. Отсутствуют не только периодические вертикальные ряды пор, но и нитеобразные дендриты на поверхности теллура. Поэтому именно эта добав-

ка может оказаться перспективной для подавления дендритообразования и получения плотных катодных осадков теллура при его извлечении из щелочных теллуридных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Киндяков П.С., Коршунов Б.Г. и др. Химия и технология редких и рассеянных элементов. М.: Высш. шк., 1976. -320 с.
- 2 Jamieson R.A., Perone S.P. /Polarographic, colorometric and stationary electrode studies of the electroreduction of Te(IV) in alkaline solution // Electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry (1969) 441-453.
- 3 Abad B., Rull-Bravo M., Hodson S. L., Xu X. / Thermoelectric properties of electrodeposited tellurium films and the sodium lignosulfonate effect // Electrochimica Acta 169 (2015) 37-45.

УДК 621.357.7

Е.Г. Винокуров, проф., д-р хим. наук
(РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ХРОМИРОВАНИЯ

Объектом исследования являются две технологии хромирования: классическая - на основе электроосаждения хрома из растворов токсичной хромовой кислоты (Cr-6) и экологически менее опасная на основе электроосаждения хрома из растворов с использованием соединений более низкой валентности (Cr-3). Каждый из процессов, Cr-6 и Cr-3, имеет свои достоинства и недостатки, что требует проведения их сравнительного анализа до стадии принятия решения о путях модернизации гальванического производства, замены технологических процессов и проведения мероприятий по охране окружающей среды.

Метод исследования. SWOT-анализ — метод стратегического планирования, заключающийся в выявлении факторов внутренней и внешней среды объекта и разделении их на категории. Сильные (S) и слабые (W) стороны являются факторами внутренней среды объекта анализа; возможности (O) и угрозы (T) являются факторами внешней среды. Технология SWOT-анализа широко используется в стратегическом управлении и менеджменте, так как является одновременно простым и качественным инструментом для оценки конкурентоспособности компании на рынке.

Способ исследования. Исследования основаны на сборе, обработке и анализе мнений членов экспертной группы, к которым предъявлялись следующие требования: наличие высшего химико-

технологического (технического) образования; ученой степени доктора (кандидата) химических (технических) наук; опыт научных исследований или практической производственной деятельности в предметной области, возраст более 35 лет. Общее число членов экспертной группы - 9 человек. При составлении матрицы SWOT-анализа также использована научно-техническая информация из монографий, научных статей и учебников

Алгоритм проведения SWOT-анализа. 1. Составление анкеты для опроса. 2. Формирование экспертной группы. 3. Анкетирование. 4. Обобщение данных, ранжирование показателей. 5. Формирование матрицы SWOT-анализа. 6. Выводы и рекомендации.

Результаты. В табл. 1 в качестве примера приведены сильные стороны технологий хромирования из растворов хромовой кислоты (Cr-6) и из растворов солей хрома(III) (Cr-3), а в табл. 2 итоговая матрица SWOT-анализа с количеством суждений в каждой из категорий.

Таблица 1 - Сильные стороны технологий хромирования из растворов хромовой кислоты (Cr-6) и из растворов солей хрома(III) (Cr-3)

Сильные стороны (Cr-6)	Сильные стороны (Cr-3)
1. Малокомпонентный (двух- или трехкомпонентный) состав применяемого раствора	1. Использование соединений хрома (III), менее токсичных чем соединения хрома(VI)
2. Стабильность компонентного состава раствора при его эксплуатации и устойчивость к высоким концентрациям (до 5-10 г/л) примесей катионов и органических веществ	2. Возможно использование растворов с меньшей концентрацией соединений хрома
3. Высокая электропроводность раствора, и, соответственно, использование источников тока с невысоким значением напряжения на ванне	3. Сокращение затрат на охрану природы и здоровье персонала.
4. Получение в одном и том же растворе покрытий с разными свойствами при изменении только температуры и плотности тока	4. Высокая производительность процесса: на формирование одного атома покрытия расходуется три электрона; средний или высокий выход по току (кпд).
5. Отсутствует необходимость коррекции pH раствора	5. Относительно невысокая рабочая температура раствора (менее 50 °C).
<i>Всего отмечено 18 сильных сторон</i>	<i>Всего отмечено 11 сильных сторон</i>

Таблица 2 - Итоговая SWOT-матрица

Cr-6	Cr-3	Преимущественная технология
<i>Сильные стороны</i>		
18	11	Cr-6
<i>Слабые стороны</i>		
20	26	Cr-6
<i>Возможности</i>		
6	5	Cr-6
<i>Угрозы</i>		
6	4	Cr-3

Предварительный вывод. Технологический процесс Cr-6 остается на сегодняшний день основным процессом получения хромовых покрытий. Он является ключевой (базовой) технологией, т. к. обеспечивает устойчивую позицию предприятия на рынке. Однако SWOT-анализ дает лишь качественную оценку процессов, не всегда позволяющую принять однозначное решение, поэтому необходим количественный критерий поддержки принятия решения, что требует совершенствования SWOT-анализа.

Анализ результатов методом непараметрической статистики. Критерий знаков. Для определения достоверности результата при замене технологии можно использовать критерии непараметрической статистики, например, критерий знаков (G-критерий)

Критерий знаков предназначен для установления общего направления сдвига исследуемого признака. Позволяет установить, в какую сторону в выборке в целом изменяются значения признака при переходе от первого измерения ко второму: изменяются ли показатели в сторону улучшения, повышения или усиления или, наоборот, в сторону ухудшения, понижения или ослабления. Сдвиг – разность значений показателей, измеренных после некоторого воздействия и до него, то есть «после»-«до».

Технологические параметры хромирования и оценка сдвига в результате внедрения технологии Cr-3 взамен технологии Cr-6 приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Технологические параметры хромирования и оценка сдвига в результате внедрения технологии Cr-3

Технологические параметры	Оценка сдвига в результате внедрения технологии Cr-3
1	3
1. Характеристика компонентов раствора	(-1) – 2; (0) – 0; (+1) – 1
Токсичность компонентов раствора (оксид хрома (VI))	1
стоимость компонентов раствора	-1
Стоимость основного компонента растворов – солей Cr(III), сильно зависит от внешних рынков	-1
2. Характеристика растворов	(-1) – 3; (0) – 1; (+1) – 1
Компонентный состав применяемого раствора	-1
Сумма концентрация всех компонентов	0
Возможность снижения концентрации соединений хрома в растворе.	-1
Коррозионная агрессивность раствора	1
Электропроводность растворов	-1
3. Условия электроосаждения покрытий	(-1) – 2; (0) – 0; (+1) – 1
Проведение процесса при относительно высокой объемной плотности тока	-1
Проведение процесса при высокой плотности тока	-1
Проведение процесса при высокой или менее высокой температуре	1

Продолжение таблицы 3

1	2
4. Характеристика процесса	(-1) – 13; (0) – 6; (+1) – 4
5. Характеристика оборудования, оснастки	(-1) – 1; (0) – 0; (+1) – 4
6. Контроль параметров процесса, анализ раствора	(-1) – 3; (0) – 0; (+1) – 0
Простота анализа состава раствора	-1
Корректировка раствора	-1
Возможность автоматизации анализа и поддержания концентрации компонентов в заданных пределах	-1
7. Характеристика покрытий	(-1) – 1; (0) – 2; (+1) – 0
8. Прочее	(-1) – 1; (0) – 4; (+1) – 0

«Типичное», преобладающее направление изменений технологических параметров при замене технологии хромирования является отрицательным и их количество равно 26.

Сформулируем две гипотезы:

H₀: преобладание отрицательных («типичных») суждений о последствиях применения технологии Cr-3 вместо Cr-6 - случайное;

H₁: преобладание отрицательных («типичных») суждений о последствиях применения технологии Cr-3 вместо Cr-6 - неслучайное.

Количество «нетипичных», положительных сдвигов составляет 11, что соответствует $G_{\text{эксп.}}$. Сопоставляя $G_{\text{эксп}}$ и $G_{\text{кр.}}$, равное 13 для $n=38$ с доверительной вероятностью 0,95 видим, что $G_{\text{эксп}} < G_{\text{кр.}} (p=0,95)$, и, следовательно, **H₀** отвергается, а **H₁** принимается, то есть сдвиг в типичную сторону можно считать достоверным с доверительной вероятностью 0,95.

Выводы, сделанные в результате исследования, указывают на необходимость реинжиниринга технологии шестивалентного хромирования. Успешная стратегия развития процесса Cr-6 направлена на обеспечение соблюдения норм экологической безопасности и охраны труда в настоящем и будущем, а также, использование разбавленных соединений тяжелых металлов растворов и предотвращение угрозы загрязнения окружающей среды. Трехвалентное хромирование имеет большие возможности, но требует серьезных дальнейших не только теоретических, но и практических исследований для их реализации.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания.

Р.В. Графушин, ст. преп.;
В.С. Махина, магистр 1-ого года обуч.;
Х.А. Невмятуллина, доц., канд. техн. наук;
Е.Г. Винокуров, проф., д-р хим. наук.
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ХРОМ-ГРАФИТ

Многие материалы представляют собой композиции, которые позволяют техническим изделиям обладать определенным сочетанием эксплуатационных свойств.

Для улучшения физико-механических свойств хромовых покрытий применяют композиционные электрохимические покрытия (КЭП), в том числе на основе системы хром-графит, которые можно получать как из растворов хромовой кислоты (Cr-VI) [1], так и из растворов на основе солей трехвалентного хрома (Cr-III) [4]

На данный момент известны следующие сведения о получении и свойствах хром-графитовых покрытий:

– соосаждение графита ($C_{гр}$ от 20 до 120 г/л) с хромом повышает микротвердость получаемого покрытия [1], что является дискуссионным, так же отсутствует информация о размере частиц используемого графита;

– твердость покрытий с увеличением плотности тока до 60 А/дм² повышается и достигает максимального значения [2];

– повышение износостойкости покрытий связано с наличием в покрытиях частиц графита, размером 0,024 мкм и в процессе трения они выполняют роль твердой смазки [2], что позволяет их использовать в изделиях, работающих в условиях сухого трения [3];

– самосмазывающиеся КЭП хром-графит так же можно получить при содержании графита до 4 г·л⁻¹ в растворе хромирования на основе соединений трехвалентного хрома [4].

Цель работы – исследовать закономерности осаждения и свойства композиционного покрытия хром-графит, так как сведения о свойствах покрытий и особенностях их получения представлены ограниченно или являются дискуссионным.

Покрытие хром-графит осаждали при постоянном перемешивании на стальные пластины размером 20x25 мм в цилиндрической ячейке. Для нанесения покрытий использовали стандартный раствор хромирования (250 г/л CrO₃, 2,5 г/л H₂SO₄), содержащий различную концентрацию графита – от 0 до 24 г/л. Средний размер частиц графита составлял 40±2 мкм. Осаждение покрытий проводили при темпера-

туре 50 °С, плотность тока – 50 А/дм², в течение 43 мин, что обеспечило толщину покрытий 32 мкм.

В результате работы были получены композиционные покрытия хром-графит и изучены их свойства, такие как шероховатость (Ra), микротвердость (HV) и интенсивность износа (W).

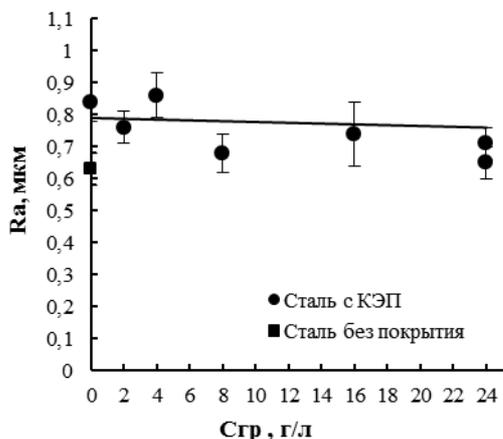


Рисунок 1 – Зависимость шероховатости покрытия (Ra) от концентрации графита в растворе хромирования

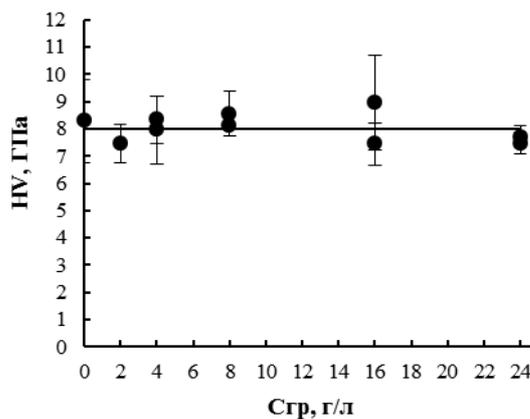


Рисунок 2 - Зависимость микротвердости (HV) покрытия хром-графит от концентрации графита в растворе хромирования

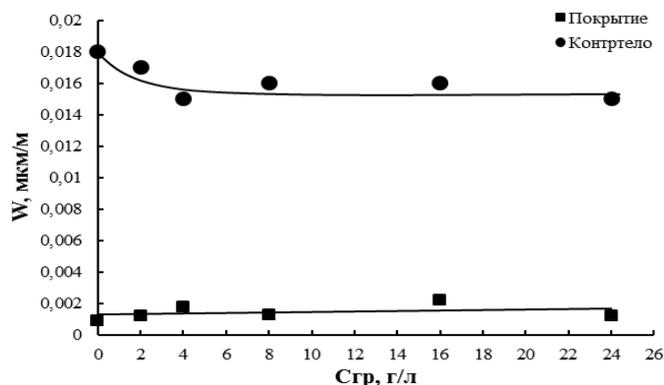


Рисунок 3 - Зависимость интенсивности износа (W) покрытия хром-графит и контртела от концентрации графита в растворе хромирования

Морфология поверхностей трения была проанализирована с помощью микроскопа на установке «HVS–1000» (таблица 1).

Таблица 1 - Поверхность образцов

Сгр, г/л	0	2	16
В месте износа			

На основании проведенных исследований показана возможность осаждения среднedisперсного графита из раствора хромирования и получения КЭП хром-графит. Установлено, что шероховатость хром-графитового покрытия (Ra) не изменяется с повышением концентрации графита в растворе хромирования.

Микротвердость (HV) полученных покрытий с увеличением концентрации графита изменяется незначительно, остается практически постоянной и равной 8 ГПа.

Интенсивность износа покрытия (W) изменяется не значительно с увеличением концентрации графита в растворе, а износ контртела (сталь HV 466,9 и HRC 46,2) постепенно уменьшается, приблизительно в 1,2 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №15-13-00126).

ЛИТЕРАТУРА

1. Raj Narayan. Electrodeposited Chromium-Graphite Composite Coatings / Raj Narayan, Narayana B. H.: Electrochemical science and technology, 1981. V. 128, № 8. P. 1704-1708.

2. Водопьянова С.В. Формирование покрытий с матрицей из хрома в электролитах-суспензиях: диссертация ... кандидата химических наук: 05.17.03. Казань, 2001. С. 128.

3. Елинек Т.В. Успехи в гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 1998-1999 гг.: Гальванотехника и обработка поверхности, 2000. Т. 8, № 2. С. 9-15.

4. Винокуров Е.Г., Арсенкин К.В., Григорович К.В., Бондарь В.В. Электроосаждение модифицированных дисперсными частицами хромовых покрытий.: Защита металлов, 2006. Т. 42, № 3. С. 312 – 316.

УДК 621.357.7

О.Ю. Логинова, асп., Т.Е. Цупак, проф., д-р техн. наук,
Е.Г. Винокуров, проф., д-р хим. наук
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

АБРАЗИВНЫЙ ИЗНОС ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ Ni-P ПОКРЫТИЙ

В последнее время представляет практический интерес электроосаждение аморфных и нанокристаллических сплавов, в том числе сплава никель-фосфор. Одно из основных назначений никель-фосфорных покрытий – это повышение микротвёрдости и сопротивления механическому износу. Обладая хорошей износостойкостью

сплавы никеля с фосфором могут стать альтернативой хромовым покрытиям, особенно с целью упрочнения поверхности деталей [1].

Осаждение сплава Ni-P проводили из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита, содержащего сульфат никеля – 0,5М, соляную кислоту – 0,1М, глицин – 0,2М, гипофосфит натрия – 0,025-0,05М при t 50⁰С, i_k 2-10 А/дм², рН 2,3.

Испытания на абразивное изнашивание проводили на установке Taber Linear Abraser 5750 («TABER Industries», США) с использованием в качестве абразива стержня Wearaser CS-17 (Ø ¼", резина с абразивными частицами оксида алюминия, жёсткое абразивное воздействие) со средней скоростью 60 циклов/мин, при нагрузке 10,8 Н, длине рабочего хода в одну сторону 12,7 мм, пути трения 12,7 м. Перед каждым опытом абразив зачищали с помощью шлиф-полоски S-14. Первый опыт в расчётах не учитывали.

Интенсивность изнашивания рассчитывали по формуле:

$$W = \Delta m / \rho S L,$$

где W – интенсивность изнашивания поверхности образца, мкм/м, м/м; Δm – потери массы образца, г; ρ – плотность сплава, г/см³; S – геометрическая площадь контакта, см²; L – путь трения, м.

Износостойкость измеряли как величину, обратную интенсивности изнашивания $WR = (1/W)$. Термообработку Ni-P покрытий проводили в электропечи СНОЛ-3/11-И2 в воздушной среде при 400⁰С в течение 1 ч.

Результаты испытаний представлены на рисунке 1. Увеличение содержания фосфора в сплаве изначально приводит к уменьшению интенсивности изнашивания, а затем к резкому росту. Минимальное значение интенсивности изнашивания, т.е. максимальная износостойкость, наблюдается при содержании фосфора в покрытии 2–3 мас.% (рисунок 1). После термической обработки величина износа снизилась для всех покрытий, предположительно за счёт образования твёрдой фазы фосфида никеля.

Морфология поверхностей трения проанализирована с помощью микроскопа на установке «HVS–1000» (таблица 1) при увеличении $\times 400$.

Исследование поверхностей показало, что происходит абразивное изнашивание покрытия сплавом никель-фосфор по механизму микрорезания и многократного пластического деформирования. На это указывает наличие характерных следов микрорезания в виде борозд, ориентированных в направлении движения абразивных зёрен (таблица 1), а также содержание в продуктах изнашивания большого количества микростружки, образующейся в процессе одноактного от-

деления микрообъёма металла под воздействием абразивного зерна. В работе [2] авторы предполагают, что поверхность никель-фосфорного покрытия в основном подвергается окислительному изнашиванию с усталостным разрушением оксидов никеля.

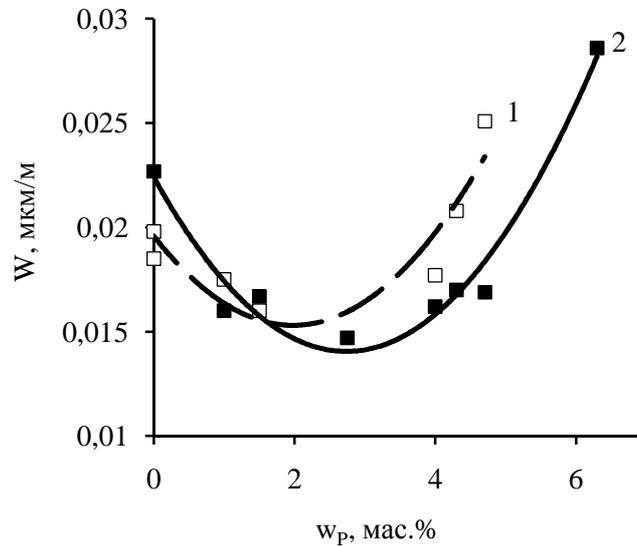


Рисунок 1. Зависимость интенсивности изнашивания поверхности от состава сплава никель-фосфор до термообработки (кр.1) и после термообработки (кр.2)

Таблица 1 - Поверхность образцов после абразивного изнашивания

i_k , А/дм ²	2	5	7	10
w _p , мас.%	6,3	4,3	4,0	2,75
До термо- обработки				
После тер- мо- обработки (400 ⁰ С, 1 ч)				

Для сравнения износостойкости никель-фосфорных покрытий с хромовыми покрытиями были проведены трибологические испытания хромовых покрытий, осаждённых из электролита состава: CrO₃ – 250 г/л, H₂SO₄ – 2,5 г/л при t 50–55⁰С и плотности тока i_k 35–50 А/дм².

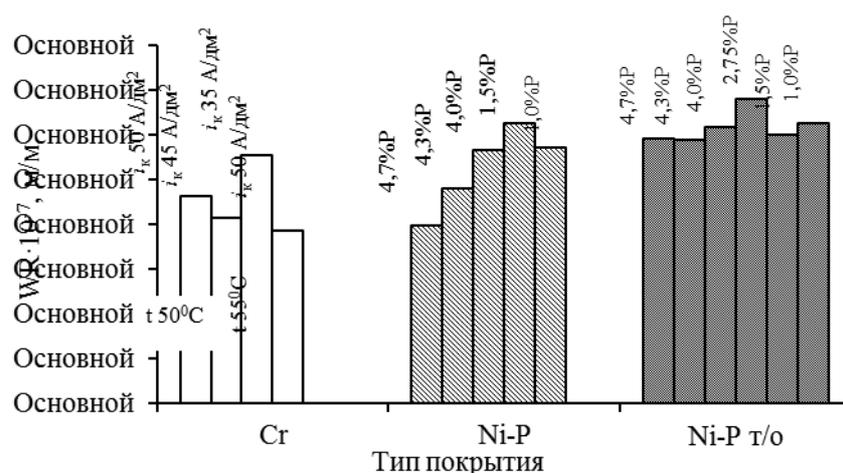


Рисунок 2 - Износостойкость сплава никель-фосфор (1–4,7 мас.% P) до и после термообработки при 400⁰С в воздушной атмосфере в сравнении с хромовыми покрытиями

Как видно из сравнительной диаграммы (рисунок 2) покрытия сплавом никеля с фосфором не уступают по износостойкости хромовым покрытиям, а порой даже превышают износостойкость хрома, осаждённого в указанных выше условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учебное пособие/ Под. ред. В.Н. Кудрявцева. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 192с.
2. И. Р. Асланян, Л. Ш. Шустер. Изнашивание электролитических NiP покрытий при трении скольжении. Электронный научный журнал "Труды ВИАМ": http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=789.

УДК 66.087.4

А.М. Гайдукова, В.А. Бродский, В.А. Колесников
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва)

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ

Одной из ключевых проблем промышленных предприятий является загрязнение окружающей среды токсичными отходами. В особенности это относится к сточным водам. Сточные воды в гальванотехнике – это не только промывные воды, но и отработанные

концентрированные растворы. Сбросы отработанных растворов по объему составляют 0,2 - 0,3 % от общего количества сточных вод, а по общему содержанию сбрасываемых загрязнений достигают 70 %.

Залповый характер таких сбросов нарушает режим работы очистных сооружений, приводит к безвозвратным потерям ценных материалов [1]. Их содержание в воде строго регламентируется нормативными документами. Так для меди ПДК составляет 0,001 мг/л.

Такой концентрации при очистке сточных вод очень сложно достичь. Особенно при очистке стоков химического меднения, так как в этих растворах медь связана в прочные комплексы с различными лигандами.

В работе рассматривается возможность электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений меди в присутствии комплексообразователя (тарtrat-ион) при различном мольном соотношении $\text{Cu} : \text{L} = 1 : 1, 2 : 1, 1 : 2$. Было исследовано влияние добавок различной природы на эффективность электрофлотационного процесса извлечения соединений меди.

Исследования проводили в водных растворах CuSO_4 в присутствии $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре (20 ± 2 °C). Эффективность процесса извлечения ионов Cu^{2+} из раствора оценивали по степени извлечения α (%). Степень извлечения рассчитывали как отношение разности исходной ($c_{\text{исх}}$, мг/л) и конечной ($c_{\text{кон}}$, мг/л) концентрации ионов меди в растворе к исходной концентрации ионов меди:

$$\alpha = [(c_{\text{исх}} - c_{\text{кон}}) / c_{\text{исх}}] \cdot 100\%,$$

Массовую концентрацию меди определяли колориметрическим методом с диэтилдитиокарбаматом натрия.

Был исследован процесс электрофлотационного извлечения соединений меди в зависимости от pH среды (таблица 1).

Установлено, что для растворов с мольным соотношением $\text{Cu} : \text{L} = 2 : 1$ и $1 : 2$ в диапазоне pH 9 – 11 степень извлечения соединений меди выше, чем для растворов с нейтральным и слабо-щелочным значением pH. Однако, максимально-возможное значение степени извлечения меди не превышает 24 % ($\text{Cu} : \text{L} = 2 : 1$, pH = 11). Можно предположить, что при pH более 9 извлекается не только комплексное соединение меди, но и гидроксид меди.

Отмечено, что для раствора с мольным соотношением $\text{Cu} : \text{L} = 1 : 1$ степень извлечения соединений меди практически не изменяется во всем диапазоне pH и не превышает 10 %.

Таблица 1 – Зависимость степени извлечения меди от рН раствора в отсутствии тартрат-ионов и для тартратных систем при различном соотношении Cu : L

рН	Раствор CuSO ₄		Соотношение					
			2 : 1		1 : 1		1 : 2	
	<i>c</i> _{ост} , мг/л	$\alpha_{ЭФ}$, %	<i>c</i> _{ост} , мг/л	$\alpha_{ЭФ}$, %	<i>c</i> _{ост} , мг/л	$\alpha_{ЭФ}$, %	<i>c</i> _{ост} , мг/л	$\alpha_{ЭФ}$, %
6	1,3	42	40	20	46	8	46,5	7
7	0,4	96	44	12	47	6	47,5	5
8	0,3	98	46,5	7	49	2	49	2
9	0,2	97	41,5	17	49	1	41	18
10	0,17	96	42,5	15	48	4	45	10
11	0,3	95	38	24	45	10	40	20

$i_v = 0,4$ А/л; $\tau = 10$ мин; $c_0(\text{Cu}^{2+}) = 50$ мг/л

С целью повышения эффективности процесса электрофлотационного извлечения соединений меди в исследуемый раствор вводили ПАВ различной природы. Экспериментальные данные представлены в таблицах 2 – 4, для исследуемых мольных соотношений М : L.

Важно отметить, что в интервале рН 7 – 9 раствора с мольным соотношением Cu : L = 1 : 1 при добавлении катионного ПАВ степень извлечения малорастворимых соединений меди значительно возрастает ($\alpha = 98$ %, рН = 9). Введение анионного и неионогенного ПАВ не влияет на эффективность электрофлотационного процесса извлечения меди, степень извлечения не превышает 10 % в исследуемом интервале рН (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди из тартратных систем при соотношении Cu : L = 1 : 1

рН	Степень извлечения меди $\alpha_{ЭФ}$, %			
	без добавок	СептаПАВ (к)	ПЭО (н)	NaDDS (а)
6	8	2	5	9
7	6	93	6	1
8	2	95	8	4
9	1	98	10	2
10	4	17	10	10
11	10	6	2	5

$i_v = 0,4$ А/л; $\tau = 10$ мин; $c_0(\text{Cu}^{2+}) = 50$ мг/л

Для растворов, содержащих тартрат-ион в избытке (Cu : L = 1 : 2), введение ПАВ различной природы не влияет на эффективность процесса в интервале рН 6 – 8. В щелочных растворах (рН 9 - 11) происходит снижение степени извлечения (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди из тартратных систем при соотношении $Cu : L = 1 : 2$

рН	Степень извлечения меди $\alpha_{эф}, \%$			
	без добавок	СептаПАВ (к)	ПЭО (н)	NaDDS (а)
6	7	0,5	3	4
7	5	4	2	17
8	2	8	1	1
9	18	4	6	2
10	10	3	15	3
11	20	2	7	4

$i_v = 0,4$ А/л; $\tau = 10$ мин; $c_0(Cu^{2+}) = 50$ мг/л

Можно предположить, что в сильно щелочной среде изменяется природа комплексного соединения; образуется соединение вида $[CuTart(OH)_2]^{2-}$.

Для растворов, содержащих в избытке медь ($Cu : L = 2 : 1$), при добавлении катионного ПАВ степень извлечения значительно возрастает и достигает максимального значения 95% при рН 7 (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди из тартратных систем при соотношении $Cu : L = 2 : 1$

рН	Степень извлечения меди $\alpha_{эф}, \%$			
	без добавок	СептаПАВ (к)	ПЭО (н)	NaDDS (а)
6	20	76	7	27
7	12	95	9	5
8	7	56	10	3
9	17	56	10	19
10	15	20	3	1
11	24	17	3	5

$i_v = 0,4$ А/л; $\tau = 10$ мин; $c_0(Cu^{2+}) = 50$ мг/л

Таким образом, в работе показана возможность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений меди в присутствии тартрат-иона для мольных соотношений $Cu : Tart = 1 : 1$ и $2 : 1$. Показано влияние ПАВ (анионный – NaDDS, катионный – СептаПАВ, неионогенный - ПЭО) на эффективность электрофлотационного процесса извлечения соединений меди. Установлено, что в ведение в исследуемый раствор катионного ПАВ приводит к увеличению степени извлечения соединений меди до 98 % (для мольного соотношения $Cu : Tart = 1 : 1$) и до $\alpha = 95$ % (для мольного соотношения $Cu : Tart = 2 : 1$).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.577.21.0174 от 27 октября 2015 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0174.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников В.А., Ильин В.И. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Механические и физико-химические методы очистки промывных и сточных вод: Учеб. пособие [Текст] / В.А. Колесников, В.И. Ильин // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2004. – 220 с.

УДК 544.653.1:666.792.32

В.С. Долматов, науч. сотр., канд. хим. наук;
С.В. Дрогобужская, доц., канд. хим. наук;
А.И. Новиков, асп.; О.А. Залкинд, ст. науч. сотр.;
Г.И. Кадырова, ст. науч. сотр., канд. хим. наук;
С.А. Кузнецов, проф., д-р хим. наук
(ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты)

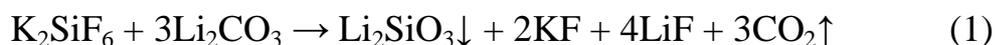
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ РЕНТГЕНОАМОРФНЫХ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ КАРБИДА КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Получение карбида кремния из расплава солей было осуществлено с помощью электролиза и методом бестокового переноса.

Для электрохимического синтеза использовался солевой расплав NaCl-KCl-NaF(10 мас.%) $-K_2SiF_6-Li_2CO_3$. Методом циклической вольтамперометрии было изучено совместное электрохимическое поведение компонентов солевого расплава и трансформация вольтамперных кривых. На рис. 1 представлены вольтамперные кривые, характеризующие изменения в солевом расплаве в зависимости от времени.

После введения в расплав карбонат-ионов (рис. 1 б) на вольтамперных кривых фиксировались три катодные волны (R_1 , R_2 , R_3) и три пика электроокисления (Ox_1 , Ox_2 , Ox_3). Волны R_1 и R_2 отвечают двухстадийному электровосстановлению комплексов кремния Si(IV) [1]. Потенциостатический электролиз при потенциалах волны R_3 приводил к образованию рентгеноаморфных порошков.

С течением времени высота волн R_1 и R_2 уменьшалась, и при времени взаимодействия 20-25 минут они полностью исчезали, что говорит о химическом взаимодействии компонентов расплава друг с другом с образованием нерастворимого в расплаве соединения кремния. РФА донной части расплава показал наличие в нем силиката лития:



Химический анализ (метод автоматического кулонометрического титрования анализатором АН-7529) и метод масс-спектрометрии с

лазерной абляцией (ЛА ИСП МС) показали, что атомное отношение С к Si меняется в широких пределах от 1 до 10, увеличиваясь при использовании более отрицательных потенциалов электролиза.

После прокаливания полученных порошков на воздухе в муфельной печи при температуре 773-873 К в течение 40-60 мин, приводящей к выжиганию свободного углерода, атомное отношение кремния к углероду становилось равным 1:1. Таким образом, волна R₃ отвечает электрохимическому синтезу SiC.

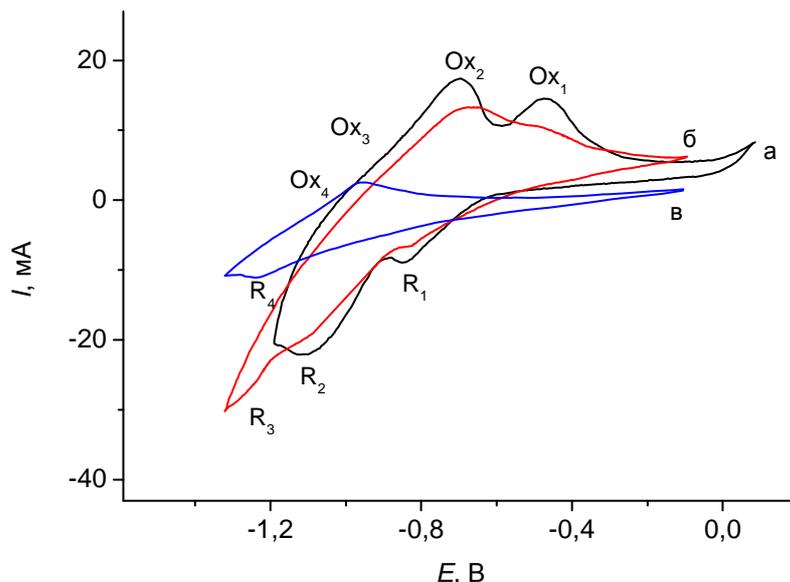


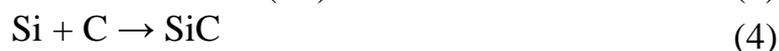
Рисунок 1 – Трансформация циклических вольтамперограмм от времени на серебряном электроде в расплаве NaCl-KCl-NaF-K₂SiF₆ после введения карбонат-ионов, отношение Li₂CO₃/K₂SiF₆=3.23: а) 0 мин; б) 20 мин.; в) 40 мин. Температура 1123 К. Скорость поляризации 0.2 В/с. Квази-электрод сравнения: платина

Волна R₄ на рисунке 1 связана с разрядом карбонат-ионов CO₃²⁻ вследствие избытка, превышающего стехиометрию реакции (1).

Таким образом, для электрохимического синтеза карбида кремния в солевом расплаве NaCl-KCl-NaF(10 мас.%) - K₂SiF₆-Li₂CO₃ необходимо соблюдение мольного отношения Li₂CO₃ : K₂SiF₆ = 1:3, и временного интервала синтеза 20-25 мин. Введение карбоната лития Li₂CO₃ в расплав должно осуществляться непосредственно перед электролизом.

Синтез покрытий карбида кремния на стали проводился методом бестокового переноса в хлоридно-фторидных расплавах NaCl-KCl-K₂SiF₆(10 мас. %)-Si(избыток) и NaCl-KCl-NaF-K₂SiF₆(10 мас. %)-Si(избыток) в течение 4-24 часов. Механизм бестокового переноса заключается в образовании комплексов кремния Si(II) при взаимодействии

вии кремния с собственной солью и дальнейшем их диспропорционировании на поверхности стальной подложки с образованием карбида кремния [2]:



Движущей силой этого процесса является энергия карбидообразования ΔG_{SiC} .

Установлено, что полученные на стали покрытия SiC были рентгеноаморфны. Идентификацию рентгеноаморфного карбида кремния проводили с помощью ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой с лазерным пробоотбором.

Методом ИСП МС (ELAN 9000 DRC-e, Perkin Elmer) с помощью установки для лазерной абляции UP-266 MACRO (New Wave Research) был проведен послойный анализ с оценкой соотношений Si:C. Параметры лазерного пробоотбора приведены в таблице.

Таблица 1

Диаметр кратера	Частота повторения импульсов	Энергия в импульсе
515 и 610 мкм	7 Гц	3-4 Дж/см ²

Для градуировки прибора использовались образцы сравнения на основе карбида кремния марки K364CM40. Оценка соотношения Si:C в покрытии проводилась локально в разных зонах. Было установлено, что покрытие на инструментальной стали P6M5, полученное бестоковым переносом в расплаве NaCl-KCl-K₂SiF₆-Si при температуре 1123 К в течение 8 часов, является карбидом кремния SiC, поскольку атомное соотношение Si к C близко к единице. Был проведен послойный анализ (от поверхности покрытия к подложке) и получен профиль покрытия (рис.2).

Метод ЛА ИСП МС не позволяет найти наличие связи Si-C, поэтому был использован ИК-спектроскопический анализ образцов (Nicolet 6700, Thermo Scientific). На ИК-спектре покрытия фиксировалась полоса поглощения $\nu(\text{Si-C})$ характерной широкой формы в области 850-980 см⁻¹ с максимумом в 930-940 см⁻¹ (рис. 3). Такая же полоса характерна для эталонного карбида кремния марки K364CM40.

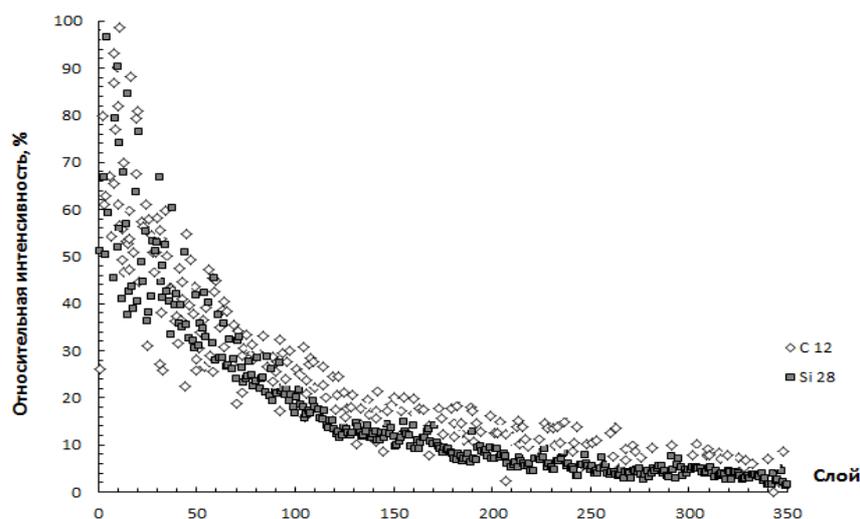


Рисунок 2 – Данные послойного анализа покрытия карбида кремния, полученного на стальной подложке стали Р6М5

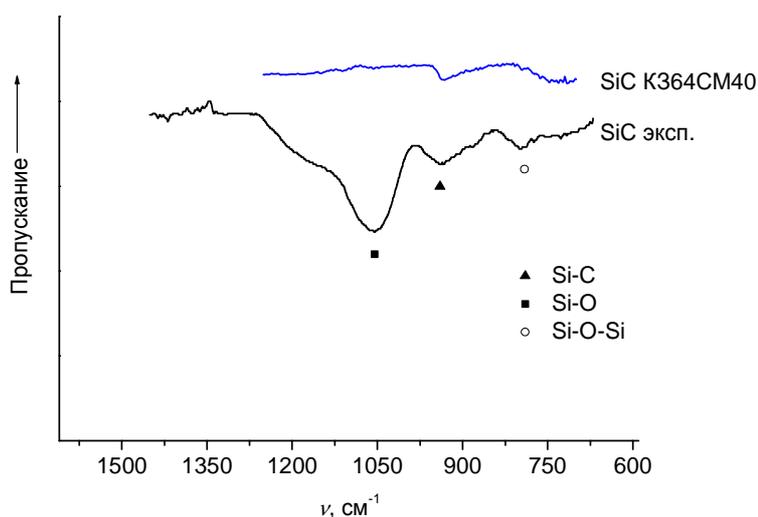


Рисунок 3 – Данные инфракрасной спектроскопии НПВО покрытия карбида кремния, полученного бестоковым переносом в течение 8 ч, и эталонного образца SiC марки K364CM40

Таким образом, проведенные аналитические исследования позволили идентифицировать рентгеноаморфное покрытие карбида кремния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Электрохимия. 2009. Т.45. Вып. 7. С.797-803.
2. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. М.: Наука. 1991. 176 с.

**АЗОТИРОВАНИЕ СТАЛИ ХВГ В УСЛОВИЯХ АНОДНОГО
ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО НАГРЕВА**

Сталь ХВГ относится к инструментальным и используется для производства режущего и измерительного и прочего специального инструмента. Однако, из-за большого содержания углерода и незначительной степени легирования эта сталь подвержена окислению в условиях влажного цеха или при контактной коррозии. В данной работе рассматривается применение анодного электролитно-плазменного нагрева для повышения сопротивляемости коррозии стали ХВГ. Этот метод имеет ряд преимуществ. Большая скорость нагрева обрабатываемой поверхности, вплоть до 100 °С/с, приводит к измельчению размеров зерна. Нет обязательной подготовки поверхности перед обработкой. Возможность совмещения операций химико-термической обработки: после насыщения поверхностного слоя легкими элементами (азот, углерод, бор) при отключении напряжения на электролизере происходит закалка образца в рабочем электролите.

Цилиндрические образцы диаметром 12 мм и высотой 15 мм подвергались обработке в течение 5 минут при фиксированной температуре из диапазона от 650 до 850 °С с шагом в 50 °С, а за тем нагреву до 850 °С с выдержкой при этой температуре 30 с. После этого производилась закалка в рабочем электролите. В качестве электролита использовался водный раствор состава 100 г/л хлорида аммония и 50 г/л нитрата аммония. Первый компонент обеспечивал проводимость электролита, необходимую для возникновения явления анодного электролитно-плазменного нагрева, второй – как азотсодержащий компонент. В ряде работ такой состав электролита применялся для азотирования мало- или среднеуглеродистых сталей [1], но охлаждение производилось от температуры насыщения. В данной работе закалка для всех случаев осуществлялась от температуры, рекомендованной в справочниках для достижения максимального комплекса механических свойств. Такой подход обеспечивает исключение температуры закалки из факторов влияния на свойства поверхности, которые будут определяться лишь зависимостью диффузии азота от температуры насыщения.

Поляризационные кривые снимались при помощи потенциостата-гальваностата ICP PRO M. Коррозионной средой выступал 0,1 н. раствор сульфата натрия. Перед записью поляризационной кривой образцы выдерживались в растворе до установления потенциала разомкнутой цепи до стационарного значения. Развертка потенциала

осуществлялась от потенциала на 250 мВ ниже потенциала разомкнутой цепи со скоростью 1 мВ/с.

Определение трибологических характеристик проводилось по схеме «шарик по диску». В качестве контр-тела использовался шарик диаметром 9 мм из стали ШХ15. Нормальная нагрузка составляла 104,5 Н, путь трения 100 м при линейной скорости скольжения 24,5 см/с. Массовый износ определялся по разности масс образца до и после трения.

Во всех случаях обработки твердость по Роквеллу не ниже 60 HRC, что свидетельствует о том, что в ходе охлаждения происходит закалка образцов. Согласно полученным данным коэффициент трения после обработки незначительно снижается. Максимальное уменьшение коэффициента трения наблюдается после обработки при температуре насыщения 650 °С. С ростом температуры нагрева происходит увеличение коэффициента трения. При насыщении при температуре 850 °С коэффициент трения в конце пути сравнивается с величиной необработанного образца. Однако, во всех случаях массовый износ обработанных образцов ниже, чем у необработанного. Незначительное увеличение массового износа наблюдается при повышении температуры обработки до 850 °С. В целом, наблюдается снижение потери массы в среднем в 30 раз. Такое поведение может быть объяснено тем, что при трении сырого образца в месте контакта шарика с деталью за счет высокой интенсивности процесса образуется оксидная пленка, которая и контролирует величину коэффициента трения. У обработанных образцов на поверхности уже сформирован оксидный слой, на износ которого необходимо некоторое время. На графиках это выражается в более пологом увеличении коэффициента трения до стационарного значения.

Снижение массового износа так же связано с образованием пористого оксида на поверхности образца. Более мягкий оксид служит одновременно и смазочным материалом. Также на поверхности образуется насыщенный азотом поверхностный слой, обладающей хорошей прирабатываемостью [2]. Эти два фактора приводят к снижению удельного износа на 2 порядка.

При любом режиме обработки плотность тока коррозии ниже, чем у сырых образцов (таблица 1.). Однако, следует отметить две особенности зависимости этого параметра от режимов нагрева. Во-первых, минимально значение плотности тока коррозии наблюдается при температуре насыщения 750 °С. Как при понижении, так и при увеличении температуры насыщения плотность тока коррозии увеличивается. Так же, при более низких температурах насыщения рост плотности тока коррозии минимален, а при обработке при температу-

ре 850 °С он возрастает в 3 раза по сравнению с минимальным значением и приближается к току коррозии необработанного образца.

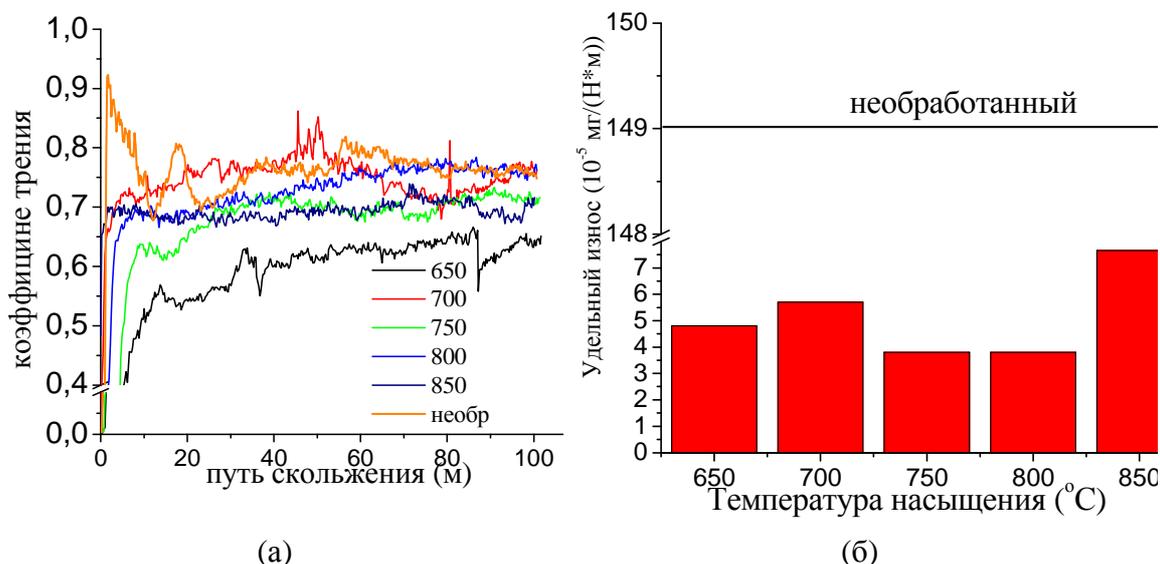


Рисунок 1 - Зависимость коэффициента трения от пути скольжения при разных температурах насыщения (а) и удельного массового износа от температуры насыщения (б)

Исходя из условий обработки, когда все образцы выдерживались перед охлаждением при температуре 850 °С в течение 30 секунд, такое поведение тока коррозии является следствием диффузионных процессов, происходящих на этапе нагрева при разных температурах, то есть зависит от элементного состава слоя и не определяется только свойствами поверхности и условиями финишной операции закалки.

Таблица 1 - Зависимость параметров коррозии от температуры насыщения

Образец	Потенциал коррозии, мВ	Плотность тока коррозии, мкА/см ²
Необработанный	- 574	16,33
650	- 508	4,75
700	- 530	3,5
750	- 515	3,1
800	- 484	7,8
850	- 446	11,0

Выводы

1. Выявлено, что минимально значение плотности тока коррозии 3,1 мкА/см² наблюдается при температуре насыщения 750 °С. Установлено, что при более низких температурах насыщения рост плотности тока коррозии минимален, а при обработке при температуре 850 °С возрастает в 3 раза по сравнению с минимальным значением и приближается к току коррозии необработанного образца.

2. Показано, что метод анодного электролитно-плазменного азотирования позволяет снизить массовый износ на 2 порядка по сравнению с необработанным образцом. Минимальное значение коэффициента трения наблюдается при температуре насыщения 650 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kusmanov S.A. Anode plasma electrolytic nitrohardening of medium carbon steel / S.A. Kusmanov, A.A. Smirnov, Yu.V. Kusmanova, P.N. Belkin - Surface and Coatings Technology Volume 269, 15 May 2015, Pages 308–313

2. Суминов И.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. М.: Техносфера, 2011. 464 с.

УДК 620.193.01

Парфенюк В.И., Дьяков И.Г.,
Комиссарова М.Р., Кусманов С.А.
(КГУ, г. Кострома, Россия)

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ

При трении титановых сплавов наблюдается высокий износ и величина коэффициента трения [1]. Одним из вариантов преодоления такого недостатка является химико-термическая обработка поверхности. Методы на основе микродугового оксидирования (МДО) позволяют получать на поверхности коррозионностойкий твердый слой, недостатком которого является слишком высокая пористость и твердость, что приводит к износу контртела в паре трения [2]. Другим вариантом повышения комплекса свойств поверхности титана и его сплавов может быть метод анодного электролитно-плазменного нагрева (АЭПН). В данной работе изучалось влияние состава электролита при анодной электролитно-плазменной цементации на электрохимические свойства поверхности титановых сплавов.

Для исследования были взяты три марки титана с разным фазовым составом: ВТ1-0 – α -титан, ВТ-22 – β -титан (матерситного типа) и ВТ-6 – $\alpha+\beta$ -титан. Для обработки использовались электролиты следующего состава: 100 г/л хлорида аммония и 100 г/л науглероживающего компонента. В качестве доноров углерода были выбраны вещества: ацетон, сахароза, глицерин и этиленгликоль. Хлорид аммония в данном случае обеспечивает необходимую для возникновения явле-

ния анодного нагрева электропроводность раствора. Выбранные углеродсодержащие компоненты показали положительные результаты при цементации малоуглеродистых сталей [3].

Образцы диаметром 8 мм и высотой 10 мм подвергались цементации в течение 5 мин. Температура обработки составляла 850 ± 15 °С. Образцы охлаждали от температуры нагрева в электролите путем отключения напряжения на ячейке.

Фазовый состав поверхностных слоев исследовали с помощью рентгеновский дифрактометра (Thermo Fisher Scientific) с излучением $\text{Cu-K}\alpha$, скорость сканирования составляла $2^\circ/\text{мин}$.

Для оценки коррозионных свойств применялся потенциостат/гальваностат ИРС-Pro М. Коррозионной средой являлся 0,1 н. раствор сульфата натрия. Предварительная выдержка в растворе – до установления равновесного значения потенциала разомкнутой цепи. Развертка потенциала от значения ($E_{\text{оср}} - 500$ мВ) со скоростью 1 мВ/с. Потенциал измерялся относительно хлор-серебряного электрода.

Согласно рентгеноструктурному анализу (рис. 1), на поверхности всех образцов преимущественно видны пики только двух фаз: титан и оксид титана (II) – рутил. И только после обработки титанового сплава ВТ-22 в растворе с этиленгликолем наблюдается небольшие пики фазы анасовит (Ti_3O_5). Не обнаружены фазы, связанные с легирующими элементами для сплавов ВТ-22 и ВТ-6, например, карбиды или оксиды алюминия, ванадия или молибдена. Такое сходство фазового состава поверхности является следствием совокупности электрохимических и химических процессов на границе раздела парогазовая оболочка – металл. Разная интенсивность пиков рутила в зависимости от компонента-донора углерода, наиболее вероятно, определяется окисляющей способностью компонента. Так же на рентгенограммах видно, что пики титана у необработанного образца смещаются после обработки во всех случаях. Это свидетельствует о протекании процессов рекристаллизации и изменения параметров элементарной кристаллической решетки. Так как карбиды титана не обнаруживаются, но по данным EDX анализа концентрация углерода в поверхностном слое может достигать 2 % [1], то искажение решетки может являться косвенным доказательством цементации углерода в поры решетки.

Повышение микротвердости на краю образцов в результате анодной электролитно-плазменной цементации (ЭПЦ) наблюдалось для всех исследованных марок титана. Для ВТ1-0 она составляла 250HV_{50} и не зависела от состава электролита. Для образцов марки ВТ-22 значения микротвердости на краю зависят от донора углерода. Максимум наблюдаются на деталях после обработки в электролите с аце-

тоном (434 HV₅₀), минимум – после насыщения в растворе с этиленгликолем (230 HV₅₀).

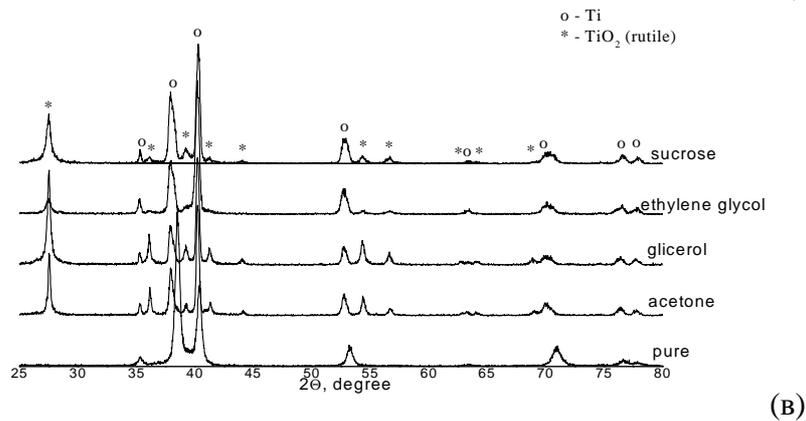
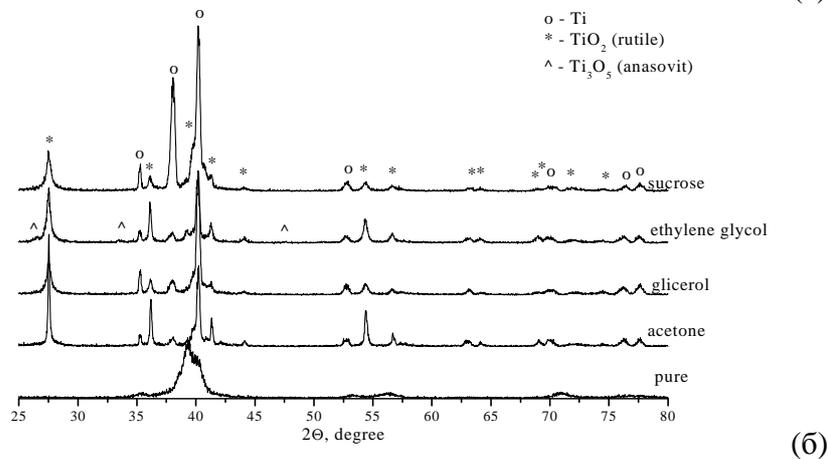
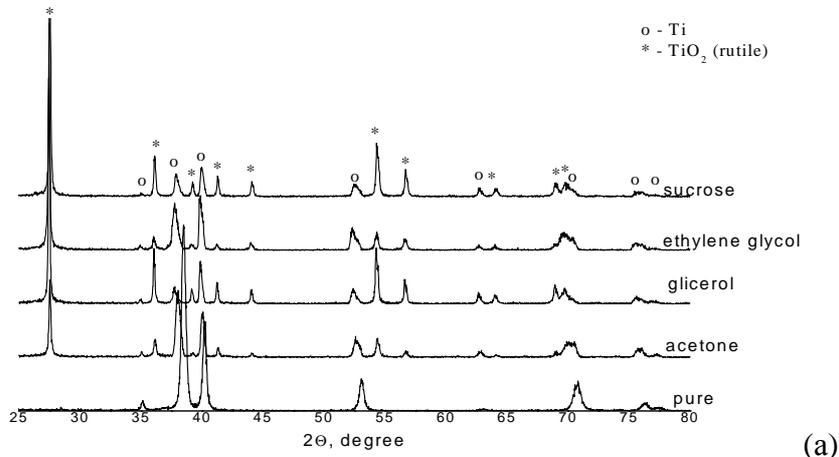


Рисунок 1 - Рентгенограммы поверхностных слоев деталей VT1-0 (а), VT-22 (б), VT-6 (в) до и после анодной ЭПЦ в растворе ацетона, глицерина, сахарозы и этиленгликоля

Для титанового сплава VT-6 так же наблюдалась зависимость микротвердости от состава электролита. Цементация в растворах с ацетоном или глицерином позволяет получить приблизительно одинаковые значения микротвердости (400 HV₅₀), далее по уменьшению значений идет электролит с сахарозой (350 HV₅₀), минимальное зна-

чение получается после обработки в растворе с этиленгликолем (305 HV₅₀).

Повышение микротвердости деталей связано с диффузией углерода в титан. Различие данных микротвердости можно объяснить зависимостью коэффициентом диффузии углерода от вещества-донора.

Таблица 1 - Зависимость плотности тока коррозии титановых сплавов от донора углерода

Марки титановых сплавов	Плотность тока коррозии мкА/см ²				
	необработанный	Электролиты			
		ацетон	глицерин	сахар	этиленгликоль
BT1-0	2,3	0,4	0,7	1,3	0,4
BT-22	0,3	0,4	1,4	1,1	0,5
BT-6	0,5	0,2	0,4	0,9	0,3

Из полученных данных можно сделать следующие выводы: для титанового сплава BT1-0 обработка во всех электролитах значительно снижает плотность тока коррозии, а для сплава BT-22 после обработки коррозионные свойства ухудшаются. Начальная плотность тока коррозии сплавов определяется долей легирующих компонентов, поэтому у сплава BT-22 наблюдается минимальное значение скорости коррозии. После обработки плотность тока коррозии у всех сплавов после цементации в одном и том же растворе имеет похожие значения, что подтверждает гипотезу о влиянии состава электролита на поверхностные свойства. Исключение составляет результат цементации сплава BT-22 в растворе с глицерином.

Цементация всех сплавов титана в растворах с глицерином и сахарозой приводит к росту плотности тока коррозии по сравнению с растворами с растворами на основе ацетона и этиленгликоля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dyakov I.G. Effect of Regimes of Anode Plasma Electrolytic Carburizing on Tribological Properties of Titanium Alloy VT 20 // Dyakov I.G., M.R. Komissarova, Yu.P. Gladii / Materials Science Forum, Vol. 844, pp 133-140 doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.844.133

2. Суминов И.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. М.: Техносфера, 2011. 464 с.

3. Белкин П.Н. Влияние углеродсодержащих компонентов электролита на характеристики электрохимико-термической цементации. / Кусманов С. А., Дьяков И.Г., Белкин П. Н. - Вопросы материаловедения. 2009. – № 4. С. 7–14.

УДК 621.785.5

С.А. Кусманов, доц., канд. техн. наук; А.А. Смирнов, асп.;
И.В. Тамбовский, асп.; И.А. Кусманова, доц., канд. пед. наук;
П.Н. Белкин, проф., д-р техн. наук (КГУ, г. Кострома)

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ
ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ НАСЫЩЕНИИ
АЗОТОМ, УГЛЕРОДОМ И БОРОМ**

В работе описаны поверхностные процессы окисления, анодного растворения и диффузионного насыщения сталей при анодном электролитно-плазменном азотировании, цементации, нитроцементации, борировании и бороцементации сталей.

Анодная электролитно-плазменная обработка представляет собой один из видов электрохимико-термической обработки, при которой деталь-анод разогревается до 450–1050 °С в растворе электролита, если ее размеры гораздо меньше, чем размеры катода. Достижение таких температур обеспечивает сплошная и устойчивая парогазовая оболочка, образующаяся при подаче напряжения от 150 до 300 В и отделяющая деталь от электролита. При этом становится возможным скоростное диффузионное насыщение обрабатываемой поверхности атомами легких элементов, т. е. цементация, азотирование, нитроцементация и другие процессы. Применяемые электролиты содержат компоненты, обеспечивающие электропроводность и модифицирование поверхности.

Водные растворы электролитов содержали хлорид аммония в качестве электропроводящего компонента, ацетон, глицерин, сахарозу и этиленгликоль в качестве донора углерода, а также источники азота аммиак и нитрат аммония, либо карбамид и ацетонитрил как источники азота, так и углерода одновременно, или борная кислота в качестве донора бора.

Насыщению подвергались стали: малоуглеродистые 10 и 20, среднеуглеродистая 45 и легированная 40Х.

Анодная обработка стали в водных электролитах сопровождается процессами окисления поверхности материала анода, его растворением, и, собственно, диффузией углерода, азота и бора в деталь. Согласно данным металлографического анализа и электронно-микроскопических исследований на поверхности стали в результате ее окисления независимо от вида насыщения образуется оксидный слой. Его пористая структура обеспечивает транспорт ионов железа из образца в раствор, кислорода из парогазовой оболочки в поверхностный слой металла, а также позволяет атомам углерода, азота и бора, адсорбированным на поверхности анода, проникать в основной металл. По

данным рентгеновского анализа в зависимости от состава электролита и температуры обработки на поверхности стали образуются оксиды различного состава и структуры: FeO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 .

Диффузионное насыщение стали атомами азота, углерода и бора приводит к образованию диффузионных слоев, представляющих собой твердый раствор атомов диффузантов с дисперсно образуемыми соединениями (нитриды, карбиды, бориды и др.). Структура поверхностного слоя формируется согласно характеру распределения концентрации насыщающих компонентов.

Цементация сталей 10 и 20 с последующим охлаждением образцов на воздухе приводит к образованию в их поверхностном слое перлитно-ферритной структуры. Наибольшая толщина перлитного слоя имеет место при цементации в электролите с ацетоном, ему же соответствует наибольший углеродный потенциал, достигающий 0,9 %. Здесь и далее указаны массовые проценты. В этом случае в поверхностной зоне слоя микроструктурно выявляется цементитная сетка. Глицерин образует насыщающую атмосферу с углеродным потенциалом 0,8 %, на поверхности изделия после цементации образуется сплошная перлитная зона несколько меньшей толщины по сравнению с ацетоновым электролитом. Еще меньшие значения поверхностной концентрации углерода получены в сахарозном – 0,7 % и этиленгликолевом – 0,6 % растворах, соответственно, и меньшие толщины слоев без следов сетки цементита. В поверхностном слое образцов в этом случае обнаружены участки феррита. Быстрое охлаждение образцов в электролите после цементации способствует мартенситному превращению аустенита образовавшегося в поверхностном слое в результате диффузии углерода.

В результате нитроцементации стали 20 в электролитах, содержащих карбамид, ацетонитрил, а также глицерин с нитратом аммония, под оксидным слоем выявляются две диффузионные зоны: наружный нитроцементированный слой, содержащий нитриды, перлит или мартенсит с остаточным аустенитом в зависимости от температуры обработки и условий охлаждения, и внутренний диффузионный слой, представляющий собой твердый раствор углерода и/или азота с концентрацией выше исходной в зависимости от температуры обработки и условий охлаждения. В случае использования электролита, содержащего аммиак и ацетон, на поверхности наружного нитроцементированного слоя выявляется нитридная зона. Формирование структуры поверхностного слоя определяется интенсивностью диффузии и характером распределения азота и углерода. Повышенная концентрация азота в наружной части

нитроцементированного слоя, а также в нитридной зоне, приводит к образованию дисперсных нитридов железа, окруженных твердым раствором азота и углерода в ферритных и перлитных зернах. Нитриды железа $FeN_{0,05}$ обнаружены после нитроцементации в карбамидном и ацетонитрильном электролитах, Fe_4N – в ацетонитрильном, нитратно-глицериновом и аммиачно-ацетоновом, $Fe_{2-3}N$ – в аммиачно-ацетоновом. Концентрация углерода максимальна на границе нитроцементированного и внутреннего диффузионного слоев и связана, вероятно, вытеснением его атомов диффундирующим азотом. При высокой концентрации углерода в стали, обнаруженного при обработке в ацетонитрильном и аммиачно-ацетоновом электролитах, обнаружено образование карбидов железа Fe_4C . Состав и количество нитридов, а также наличие карбидов железа определяется концентрацией азота и углерода в стали и насыщающей способностью электролита.

Азотирование сталей 45 и 40Х в хлоридных электролитах с аммиаком и нитратом аммония с последующей закалкой (нитрозакалка) приводит, помимо образования оксидного слоя, к формированию структуры, состоящей из нитридно-мартенситного слоя (мартенсит, остаточный аустенит, нитриды Fe_4N и $Fe_{2-3}N$), и мартенситно-ферритного слоя, содержащего мартенсит, остаточный аустенит и твердый раствор азота в стали. Распределение концентрации азота в поверхностном слое коррелирует с фазовым составом образующихся диффузионных слоев при различных условиях обработки. За счет снижения температуры аустенитизации при диффузии азота можно получить мартенситный подслой при температурах ниже требуемых для обычной закалки, что дает возможность избежать сквозного прокаливания среднеуглеродистой стали.

Структура поверхностного слоя стали 45 после борирования включает в себя поверхностный оксидный слой и боридно-мартенситный слой, образующийся в результате закалки и содержащий бориды железа Fe_2B и FeB , мартенсит и остаточный аустенит.

После бороцементации стали 20 на поверхности под оксидным слоем обнаружены боридный слой, содержащий бориды FeB и, далее вглубь образца, диффузионный подслой, содержащий перлит в случае медленного охлаждения образцов на воздухе после насыщения или мартенсит и остаточный аустенит при закалке в электролите. Кроме оксида Fe_3O_4 в поверхностном оксидном слое рентгенографически были выявлены фазы $Fe_2Fe(BO_3)O_2$ и $Fe(BO_2)$ как результат совместного насыщения бора и кислорода стали.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) Костромского государственного университета.

УДК 544.654.2

А.А. Савчук, асп.; Ю.Е. Скнар, ст. науч. сотр., канд. техн. наук;
И.В. Скнар, доц., канд. хим. наук; А.А. Безик, студ.
(ГВУЗ УГХТУ г. Днепр, Украина)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Ni-P, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Сплаву никель-фосфор свойственны ценные физико-химические, магнитные и механические свойства. Данные покрытия характеризуются высокими значениями микротвердости [1], низким коэффициентом трения по ряду металлов, а также низкой коэрцитивной силой, что позволяет использовать их в радио и электронной технике. Для получения высококачественных покрытий Ni-P необходимо знание влияния условий электроосаждения на их свойства. Как правило, покрытия сплавом Ni-P получают из простых электролитов, в основном, сульфатных и сульфаматных. Работы последних лет показывают, что перспективным является использование нового типа электролита на основе метансульфоновой кислоты [2-3].

Электроосаждение гальванопокрытий сплавом Ni-P проводили при рН3 и температуре: 313К и 333К. Состав метансульфонатного электролита: 1М Ni(CH₃SO₃)₂, 0,3М NaCl, 0,7М Н₃ВО₃, X М NaH₂PO₂. Концентрация гипофосфита натрия составляла, моль/л: 0,03, 0,05. Фосфор в получаемом покрытии определяли дифференциальным фотокolorиметрическим методом с использованием молибден-ванадиевого реактива [4]. Внутренние напряжения никель-фосфорных покрытий толщиной 25 мкм определяли методом гибкого катода. Верхний конец изолированной с одной стороны медной пластинки был неподвижно закреплен, нижний конец свободен. В процессе электролиза под действием возникающих в осадке внутренних напряжений происходил изгиб катода. Микротвердость по Виккерсу измеряли при помощи прибора ПМТ-3 при нагрузке Р=100 г. Блеск покрытий измеряли относительно серебряного зеркала при помощи блескомера фотоэлектрического ФБ-2.

Увеличение концентрации гипофосфита натрия в метансульфонатном электролите и температуры электролиза приводит к возрастанию содержания фосфора в осадках. Повышение плотности тока, в свою очередь, способствует обратному эффекту.

Как видно из таблицы 1 значения внутренних напряжений покрытий сплавом никель-фосфор, осажденных из метансульфонатного

электролита, возрастают с увеличением температуры электроосаждения и концентрации гипофосфита натрия в электролите

Таблица 1 – Влияние концентрации гипофосфита натрия в электролите, плотности тока и температуры на внутренние напряжения покрытий Ni-P, полученных из метансульфонатного электролита

Концентрация гипофосфита натрия в электролите, моль/л	Внутренние напряжения, МПа			
	температура, К			
	313		333	
	плотность тока, А/дм ²		плотность тока, А/дм ²	
	2	3	2	3
0	148	170	256	267
0,03	178	189	263	271
0,05	303	-	312	381

Очевидно, это связано со структурными изменениями кристаллической решетки покрытий, которые происходят в результате включения в осадок фосфора тем в большей степени, чем больше содержание фосфора в покрытиях.

Микротвердость осадков (таблица 2) возрастает при увеличении концентрации гипофосфита натрия в электролите и увеличении температуры электролиза. Увеличение плотности тока вызывает некоторое снижение значений микротвердости.

Таблица 2 – Влияние концентрации гипофосфита натрия в электролите, плотности тока и температуры на микротвердость покрытий Ni-P, полученных из метансульфонатного электролита

Концентрация гипофосфита натрия в электролите, моль/л	Микротвердость, кг/мм ²			
	температура, К			
	313		333	
	плотность тока, А/дм ²		плотность тока, А/дм ²	
	2	3	2	3
0	143,4	148,4	185,4	153,8
0,03	280	267	325,4	301,4
0,05	280	-	334	317,1

Вероятно, установленные закономерности обусловлены, в основном, количеством фосфора, который попадает в осадки при электроосаждении.

Увеличение концентрации гипофосфита натрия в метилсульфонатном электролите приводит к увеличению степени блеска (таблица3).

Высокие значения степени блеска осадков никель-фосфор при температуре 313К соответствуют большему диапазону концентраций гипофосфита натрия в электролите и имеют тенденцию к росту с увеличением плотности тока при температуре 333К.

Таблица 3 – Влияние плотности тока, температуры и концентрации гипофосфита натрия в электролите на степень блеска покрытий Ni-P, полученных из метансульфонатного электролита.

Концентрация гипофосфита натрия в электролите, моль/л	Степень блеска, %			
	температура, К			
	313		333	
	плотность тока, А/дм ²		плотность тока, А/дм ²	
	2	3	2	3
0	3	2	3	6
0,03	30	29	9	13
0,05	30	-	16	30

Таким образом, установлено, что увеличение концентрации гипофосфита натрия и температуры приводит к повышению физико-химических свойств покрытий Ni-P, что связано с увеличением содержания фосфора в осадках.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.M.V. Parente, O.R. Mattos, S.L. Diaz, P. Lima Neto, F.J. Miranda Fabri / Electrochemical characterization of Ni-P and Ni-Co-P amorphous alloy deposits obtained by electrodeposition // J. Appl. Electrochem., V.31 – 2001. – P.677.

2. Данилов Ф.И., Ткач И.Г., Скнар И.В., Скнар Ю.Е. / Гальванопокрытия сплавом Ni-Co, полученные из метансульфонатных электролитов // Физикохимия поверхности и защита материалов, Т.50 – 2014. – С.535.

3. Frank C. Walsh, Carlos Ponce de Leon, Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid, Surf. Coat. Tech., V.259 – 2014. – P.676.

4. Богеншютц, А.Ф. Электролитическое покрытие сплавами. Методы анализа / А.Ф. Богеншютц, У. Георге. – М.: Metallurgiya, 1980. – 192 с.

УДК 620.193.01

Дьяков И.Г., доц., канд. техн. наук;
Севостьянова В.С. ст. науч. сотр. канд. физ.-мат. наук
(Костромской Государственный Университет (КГУ), г. Кострома, Россия)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ НА СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ 20

Сталь 20 является малоуглеродистой, поэтому её поведение после анодной плазменно-электролитической обработки (ПЭО) определяется в основном свойствами насыщенного поверхностного слоя.

Для других средне- или высокоуглеродистых сталей после ПЭО кроме поверхностного слоя при испытаниях важную роль также будет играть прокаленный подслоя, толщина которого больше, чем модифицированного. Поэтому сталь 20 представляется хорошим модельным материалом для изучения закономерностей модифицирования поверхности стальных изделий и их свойств при испытаниях на трение и коррозию при анодной ПЭО. Задачами работы было исследование возможности анодной плазменно-электролитной обработки стали 20 в электролите, содержащем нитрат аммония, азотную кислоту и глицерин, а также исследование коррозионной стойкости и износостойкости модифицированной поверхности.

Анодная плазменно-электролитная обработка проводилась в растворе, содержащем 50 г/л нитрата аммония, 50 г/л азотной кислоты и 100 г/л глицерина. Для исследования использовались образцы из ст20 в виде цилиндров диаметром 12 мм и высотой 15 мм. Образцы подвергались насыщению при постоянной температуре из интервала 600 – 900 °С с шагом 100 °С в течении 5 минут с последующей закалкой в электролите при отключении напряжения на электролизере.

Трибологические испытания (коэффициент трения и массовый износ) модифицированных поверхностей проводили на машине трения УМТ-01 по схеме «шарик-диск» с нормальной нагрузкой в 55 Н. Скорость скольжения составляла 0,24 м/с. В качестве контртела использовали шарик ШХ15.

Поляризационные кривые снимались при помощи потенциостата-гальваностата ICP PRO M. Коррозионной средой выступал 0,1 н. раствор сульфата натрия. Перед записью поляризационной кривой образцы выдерживались в растворе до установления потенциала разомкнутой цепи до стационарного значения. Развертка потенциала осуществлялась от потенциала на 250 мВ ниже потенциала разомкнутой цепи со скоростью 1 мВ/с.

Визуальный контроль образцов до и после обработки, а также измерение убыли массы в результате ПЭО показали, что качество покрывающего их внешнего оксидного слоя, а также его толщина зависят от температуры обработки. Оксидный слой, образовавшийся при низких температурах насыщения 600 – 700 °С не толстый, достаточно темный, обладающий хорошей сплошностью и адгезией, немного зеркальный. Высокие температуры обработки привели к образованию толстых (по убыли массы) внешних оксидных слоев, разных по своему поведению и свойствам. При 800 °С внешний слой получился матовый, сплошной, визуально хорошо прилегающий к поверхности, но отвалившийся при удалении липкой лентой. Самый

высокотемпературный слой совсем матовый, отшелушивается с образца. Убыль массы, измеренная сразу после обработки, а также после снятия внешнего оксидного слоя липкой лентой, показаны на рисунке 1. полученные данные подтверждают сказанное выше о толщине оксидного слоя.

Результаты исследования показали зависимость шероховатости обработанной поверхности от температуры обработки, так как образование оксидного слоя является следствием двух параллельных процессов: растворение железа с поверхности детали и образование оксидного слоя в ходе химических и электрохимических реакций на поверхности.

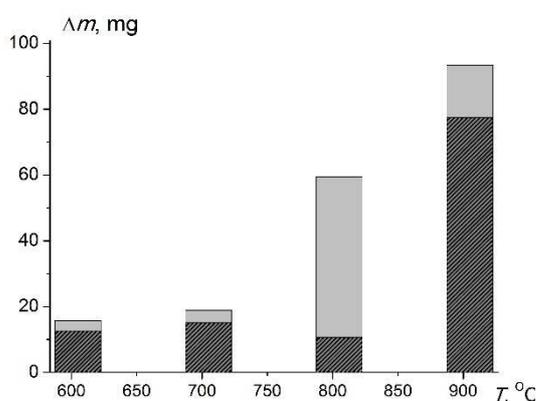


Рисунок 1 - Убыль массы образцов в результате ПЭО до и после снятия оксидного слоя липкой лентой, обработанных при разной температуре

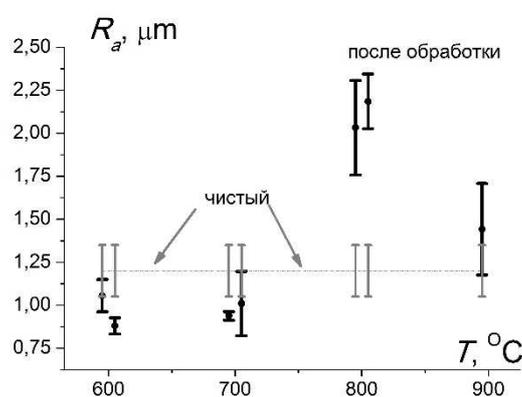


Рисунок 2 - Шероховатость поверхностного слоя для разных температур обработки

Исследование трибологических характеристик модифицированной поверхности показало снижение массового износа в результате обработки для всех температур насыщения. При этом коэффициент трения в результате обработки остался на том же уровне, что и у необработанного образца (рисунок 3). Такое взаимное поведение коэффициента трения и массового износа наблюдалось ранее при анодном плазменно-электролитном насыщении азотом и углеродом малоуглеродистых и среднеуглеродистых сталей [1].

Трибологические свойства поверхности исследовали как с оксидным слоем, оставшимся после удаления его части липкой лентой, так и при удалении его шлифовальной шкуркой №400. При наличии оксидного слоя на образце, его массовый износ при трении сильно зависит от характеристик этого слоя. После удаления оксидного слоя, когда трению подвергается только модифицированный слой, величина износа почти не зависит от температуры

обработки и снижается примерно в четыре раза по сравнению с износом необработанного образца.

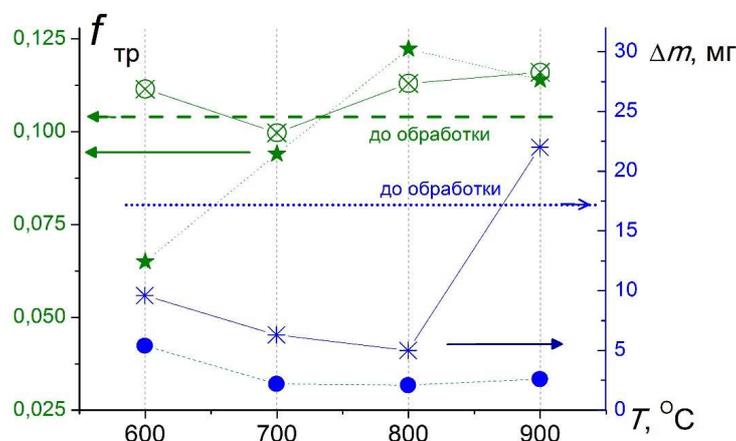


Рисунок 3 - Коэффициент трения $f_{тр}$ (★, ⊗) и массовый износ Δm (*, ●) образцов ст20, обработанных при разных температурах, с оксидным слоем (*, ⊗) и без него (★, ●)

Исследование коррозионных характеристик также проводилось для образцов с оксидным слоем и после его механического удаления (таблица 1).

Таблица 1 - Зависимость коррозионных характеристик слоя от температуры обработки

Температура обработки, °C	С оксидным слоем		Без оксидного слоя	
	ток коррозии, мкА/см ²	потенциал коррозии, мВ	ток коррозии, мкА/см ²	потенциал коррозии, мВ
600	22	- 485	9,6	-510
700	21,7	- 605	9,4	-611
800	2,2	-512	6,1	-685
900	13	-697	15,3	-449
до обработки	18,8	-464		

Температурные зависимости для тока и потенциала коррелируют с результатами трибологических исследований. Плотность тока коррозии образцов без удаления оксидного слоя нелинейно зависит от температуры обработки и имеет минимум 2,2 мкА/см² при температуре насыщения 800 °C. После механического удаления оксидного слоя при низких для процесса насыщения температурах плотность тока коррозии снижается и мало зависит от температуры обработки, а определяется величиной удаления модифицированного слоя с поверхности. В данном случае можно предположить, что на образце, обработанном при температуре 800 °C, поверхностный оксидный слой механически был удален меньше, чем при двух других температурах. При температуре 900 °C процессы азотирования подавлены, а основным

является цементация, поэтому рост плотности тока коррозии при этой температуре насыщения связан с увеличением концентрации углерода в поверхностном слое.

Таким образом, проведено исследование коррозионных и трибологических свойств стали 20, модифицированной плазменно-электролитическим методом в растворе, содержащем нитрат аммония, азотную кислоту и глицерин, в зависимости от температуры обработки. Показано, что коэффициент трения практически не зависит от температуры обработки, и принимает примерно те же значения, что и до обработки. Массовый износ при этом снижается примерно в 4 раза для всех температур обработки. Выявлено, что ток коррозии модифицированной поверхности зависит от температуры, если не удалять оксидный слой, и мало изменяется после механического удаления оксидного слоя. Минимальное значение плотности тока коррозии $2,2 \text{ мкА/см}^2$ наблюдается при температуре насыщения 800°C при наличии оксидного слоя на поверхности образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (контракт № 15–13–10018) Костромскому государственному университету.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кусманов С.А., Наумов А.Р., Паркаева Ю.В., Белкин П.Н. Анодное электролитно-плазменное насыщение малоуглеродистых сталей азотом и углеродом // Физика и химия обработки материалов. 2013. №6. С. 47-53.

УДК 621.791

Силкин С.А., Смирнов А.А., Плюснина Е.Н.
(Костромской Государственный Университет, Россия)

ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT22 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО АЗОТИРОВАНИЯ

Электролитно-плазменное насыщение металлов и сплавов легкими элементами вызывает значительный интерес благодаря своим преимуществам [1]. Обрабатываемые детали не требуют предварительной подготовки. Непрерывное движение среды в парогазовой оболочке обеспечивает быстрый подвод насыщающих компонентов к обрабатываемой детали и удаление продуктов реакций. Благодаря особенностям метода достигаются высокие скорости нагрева, что предотвращает рост зерна и связанное с этим ухудшение свойств. Кроме того, малая толщина оболочки способствует быстрой стабили-

зации условий, при которых равновесная концентрация адсорбированного углерода достигается за несколько секунд [2]. В результате продолжительность обработки составляет несколько минут.

Целью данного исследования является изучение возможности повышения износостойкости двухфазного титанового сплава VT22 после анодного электролитно-плазменного азотирования.

Методика эксперимента

Цилиндрические образцы диаметром 10 и длиной 15 мм титанового сплава VT22 (4–5.5% Mo, 4–5.5% V, 4.4–5.9% Al, 0.5–1.5% Fe, 0.5–2% Cr) обрабатывались в цилиндрическом электролизере с внутренним диаметром 100 мм и высотой 210 мм в условиях симметричного продольного обтекания образца электролитом, подаваемого через патрубок, расположенный в дне электролизера. Перед обработкой каждый образец зачищался наждачной бумагой, содержащей карбид кремния, до шероховатости $R_a \sim 1.0$ мкм и очищался в ацетоне ультразвуком. В верхней части электролизера электролит переливался через край в поддон и оттуда подавался насосом в теплообменник со скоростью 2,6 л/мин. Расход электролита измерялся ротаметром LZT-M15. Температура электролита измерялась термопарой, помещенной на дне камеры, и поддерживалась равной 30 ± 2 °С. После подачи напряжения образцы погружались в электролит на глубину, равную их высоте. Напряжение и ток измерялось встраиваемыми вольтметром DP6-DV и амперметром DP6-DA. Температура образцов измерялась мультиметром APPA109N с термопарой К-типа. Термопара помещалась в отверстие образца на расстоянии 2 мм от его нагреваемой поверхности. Время обработки составляло 5 мин. Электролит для электроплазменного азотирования: водный раствор аммиака (5%) и хлорида аммония (10%), предложенный для азотирования сталей. Время обработки составляло 5 мин, температура – 850 °С. Морфология поверхности и поперечное сечение слоя исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i и оптического металлографического микроскопа ЕСМЕТАМРВ–21 после полирования и травления образцов в течение 1 мин, используя 5%-ный раствор фтористоводородной кислоты в глицерине. Микротвердость образцов после обработки измерялась на твердомере ПМТ-3 с нагрузкой 50 г. Коэффициент трения и массовый износ контрольных и обработанных образцов определялись при испытаниях по схеме «шарик-по-диск», контрольным служил шарик из оксида алюминия диаметром 6.25 мм. Нагрузка при трении 5Н, путь трения составил 240м, скорость скольжения изменяли в диапазоне 0,05–0,4м/с. Массовый износ измерялся электронными весами Vibra AF 225 DRCE с ценой деления ± 0.00001 г.

Профиль дорожек трения измерялся с помощью профилометра TR200.

Результаты и обсуждение

Трибологическое поведение обработанных образцов определяется структурой модифицированного слоя, который содержит оксиды титана и упрочненный подслои. На рисунке 1 показана морфология оксидного слоя, имеющего поры, через которые осуществляется диффузия азота и выход ионов титана в процессе анодного растворения. На рисунке 2 представлено поперечное сечение образца, содержащего оксиды титана и оксидно-нитридный подслои. Нитриды титана с помощью рентгеновского анализа не обнаружены. Вероятно, что модифицированный слой содержит твердый раствор азота в титане.

Согласно полученным результатам анодное насыщение двухфазного титанового сплава приводит к существенному снижению интенсивности его изнашивания в изученных условиях.

Для улучшения воспроизводимости экспериментальных данных рыхлая часть оксидного слоя удалялась механически абразивной бумагой с размером зерен порядка 3 мкм.

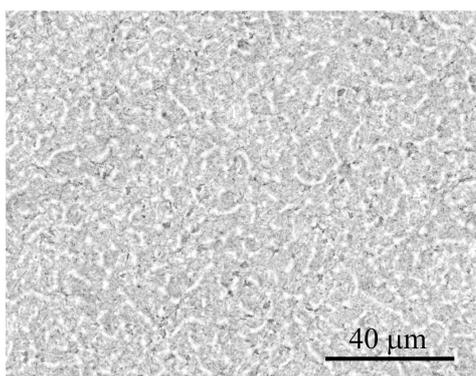


Рисунок 1- Морфология поверхности после обработки

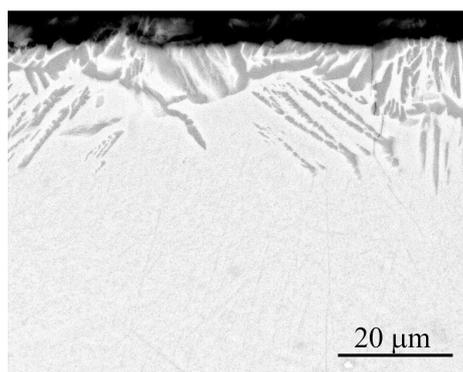


Рисунок 2 - Поперечное сечение образца после обработки и травления

Измерения потери массы азотированного образца (850 °С, 5 мин) показали, что воспроизводимость составила ± 0.01 mg (или 10%) для сухого трения по шарик Al_2O_3 (нагрузка 5 Н, скорость скольжения 0.4 м/с). Установлено, что коэффициент трения контрольного образца равнялся 0,6–0,8 с некоторой тенденцией к уменьшению при росте скорости скольжения (рисунок 3). Коэффициент трения азотированных образцов без оксидного слоя, как правило, оказался выше, чем у необработанных образцов. Увеличение скорости скольжения способствовало уменьшению длины начального участка, на котором происходит прирабатывание и стабилизация коэффициента трения. Измерения профиля дорожек трения показали, что азотирование титановых образцов с удаленным частично оксидным слоем повышает сопротивление износу при всех вариантах обработки.

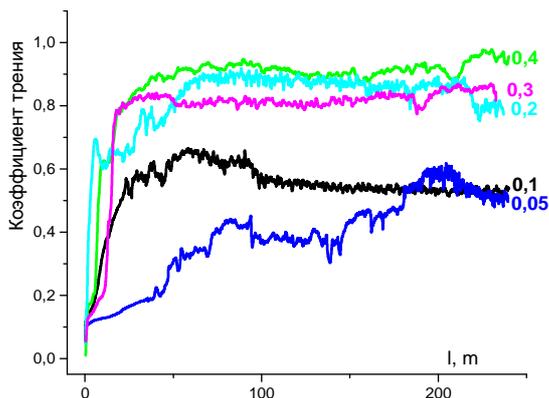


Рисунок 3 - Коэффициент трения азотированных образцов в зависимости от скорости скольжения

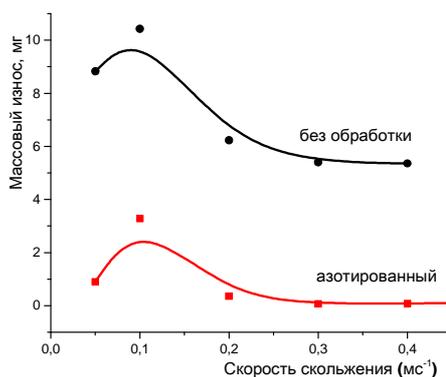


Рисунок 4 - Поперечное сечение образца после обработки и травления

Глубина дорожек трения азотированных образцов изменяется от 3 до 30 мкм при различных скоростях скольжения, что меньше, чем у контрольных образцов (от 40 до 80 мкм) (рисунок 4).

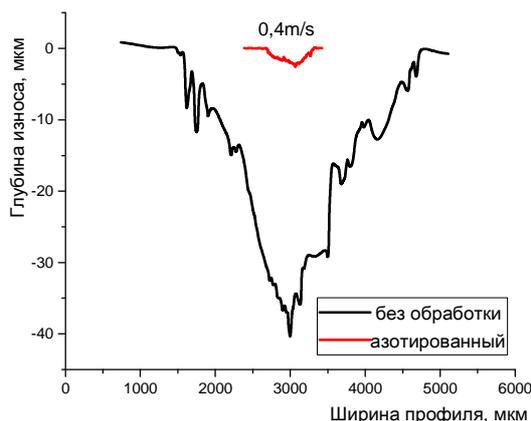


Рисунок 5 - Профиль поверхности до и после износа при скорости скольжения 0,4м/с.

Вероятно, повышение скорости скольжения до 0,1 м/с способствует усилению вклада адгезионной составляющей, но при увеличении скорости до 0,4 м/с ее вклад уменьшается. Можно предположить, что при повышении скорости скольжения более 0,1 м/с усиливается образование защитных оксидных пленок вследствие повышения температуры поверхности в месте контакта с контртелом, которые препятствуют адгезионному схватыванию и участвуют в полировке поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, Surf. Coat. Technol. 122 (1999) 73–93.

2. P.N. Belkin, E.A. Pasinkovskij, Heat treatment and case hardening of steels subjected to heat in electrolytic solutions, Met. Sci. Heat Treat. 31(5-6) (1989) 331–337.

УДК 621.357.7

О.Л. Смирнова, доц., канд. техн. наук;
Е.С. Рутковская; В.И. Юсов; В.С. Шитов
(НТУ “ХПИ”, г. Харьков)

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕДИ, СЕРЕБРА И ЗОЛОТА В ТИОКАРБАМИДНО-ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ В УСЛОВИЯХ ОСАЖДЕНИЯ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

Введение. Анодные процессы на меди, серебре и золоте имеют большое значение для разработки и эксплуатации электролитов для осаждения гальванических покрытий. Наиболее полно они изучены в растворах цианидов, а также в серноокислых тиокарбамидных растворах (при металлургической переработке руд). Растворение металлов в этих средах связано с использованием токсичных и агрессивных веществ, с выделением на аноде опасных продуктов.

Тиокарбамидно-цитратные растворы представляют собой органические электролиты, компоненты которых (тиокарбамид и лимонная кислота) являются эффективными лигандами для металлов подгруппы меди. Применение умеренных (0,1 – 0,25 моль/дм³) концентраций этих веществ делает их практически безвредными и весьма перспективными для использования в гальванотехнике.

Целью работы является изучение кинетики анодных реакций, протекающих на меди, серебре и золоте в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах для осаждения покрытий и разработка оптимальных условий для стационарного режима растворения.

Методика эксперимента. При выполнении исследований использовались рабочие электроды из чистого золота (марки Зл 999,9), серебра (марки Ср 999,9) и меди (марки ММ). Вспомогательным электродом служил платиновый электрод (марки Пл 99,9). Исследования проводились в стандартной электрохимической ячейке с помощью импульсного потенциостата ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8. Все значения потенциалов пересчитывались относительно нормального водородного электрода.

Результаты работы. Установлено, что введение в тиокарбамидные электролиты лимонной кислоты способствует стабилизации растворов, а слабокислое значение рН (3-5) непосредственно влияет на активность металлов в анодном процессе. С увеличением концентрации тиокарбамида и лимонной кислоты скорость растворения ме-

таллов увеличивается, а потенциалы активации, регистрируемые на электродах, сдвигаются в область отрицательных значений.

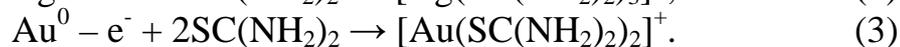
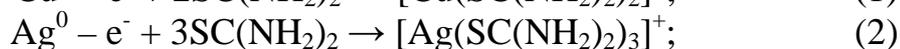
Растворение металлов подгруппы меди в тиокарбамидно-цитратных электролитах протекает за счет образования в анодном процессе хорошо растворимых и достаточно устойчивых комплексных соединений металлов с молекулами тиокабамида и цитрат-ионами. Известно, что комплексные соединения указанных металлов с тиокарбамидом носят катионный характер, а с цитрат-ионами – анионный.

Литературные данные по комплексным соединениям меди, серебра и золота в растворах тиокарбамида и в растворах лимонной кислоты приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Комплексные соединения меди, серебра, золота и их константы нестойкости (K_H) [1 – 3]

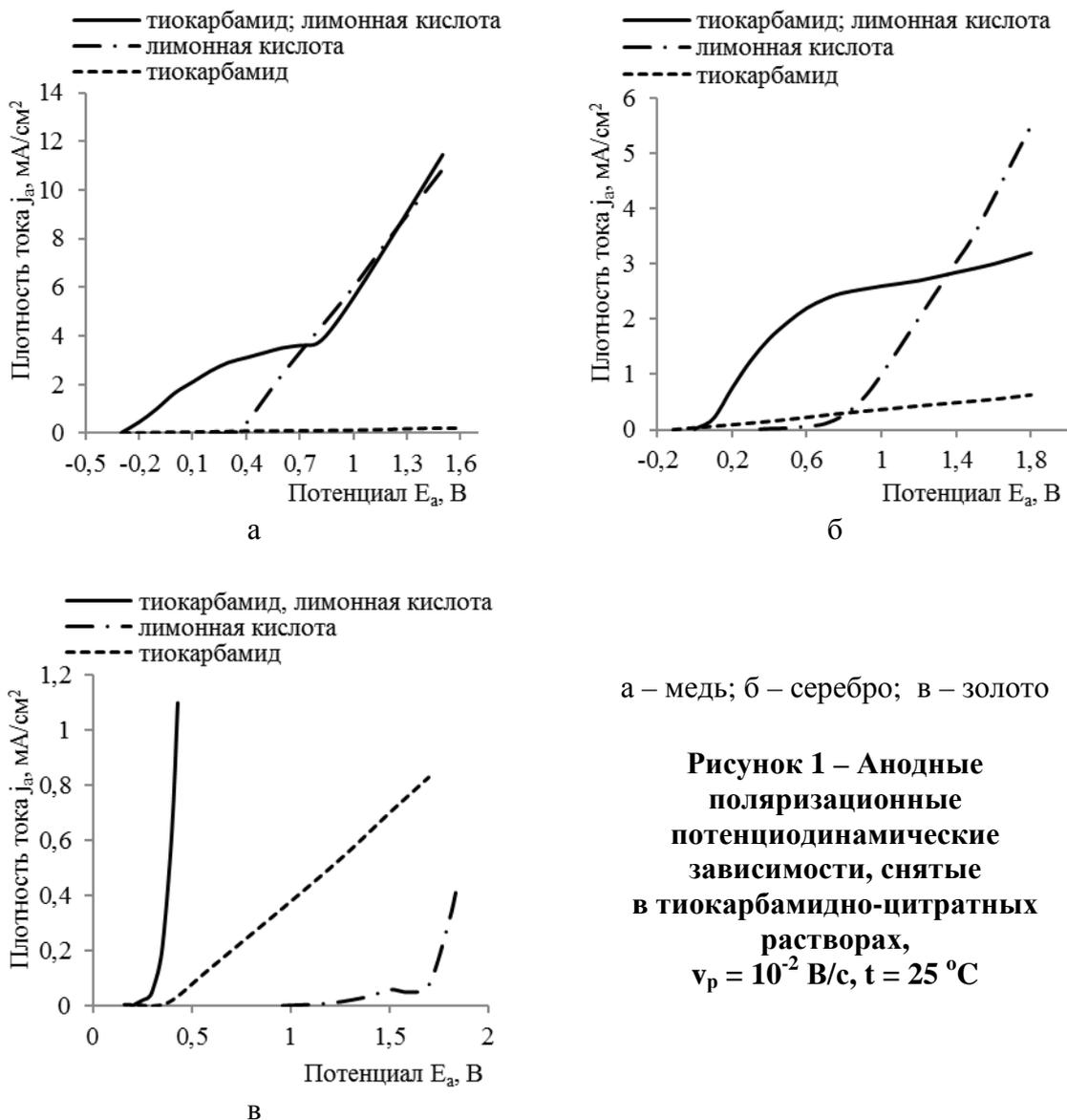
Металл	Тиокарабамид ($CS(NH_2)_2$)		Лимонная кислота ($C_6H_8O_7$)	
	Комплекс	K_H	Комплекс	K_H
Cu(I)	$[Cu(SC(NH_2)_2)_2(H_2O)]^+$	—	—	—
Cu(II)	$[Cu(SC(NH_2)_2)]^{2+}$	10^{-9}	$[Cu(H_2C_6H_5O_7)(HC_6H_5O_7)]$	10^{-4}
	$[Cu(SC(NH_2)_2)_2]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-11}$	$[Cu_2(C_6H_7O_7)_2]^{2+}$	$10^{-5,8}$
	$[Cu(SC(NH_2)_2)_3]^{2+}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$[Cu_2(C_6H_7O_7)]^{3+}$	$10^{-5,07}$
	$[Cu(SC(NH_2)_2)_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-15}$	$[Cu_2(C_6H_7O_7)(HC_6H_7O_7)]^{3+}$	$10^{-10,8}$
Ag(I)	$[Ag(SC(NH_2)_2)_3]^+$	$10^{-13,05}$	$[Ag_2(C_6H_5O_7)]^-$	$10^{-7,1}$
			$[Ag_3(C_6H_4O_7)_2]^{5-}$	$10^{-9,9}$
Au(I)	$[Au(SC(NH_2)_2)_2]^+$	$3 \cdot 10^{-26}$	—	—

На основании экспериментальных данных, предполагается, что растворение металлов протекает по механизму, начальными стадиями которого является ионизация атомов металлов и взаимодействие их однозарядных ионов с молекулами тиокарбамида по реакциям:



Далее комплексные катионы взаимодействуют с анионами лимонной кислоты с образованием в объеме электролита хорошо растворимых комплексных соединений смешанного типа [4].

На рис. 1 (а–в) представлены поляризационные зависимости, снятые на меди, серебре и золоте в растворах, содержащих только тиокарбамид, только лимонную кислоту и оба вещества в эквимольном соотношении их концентраций. Как следует из полученных кривых, присутствие в растворе одновременно двух лигандов – тиокарбамида и лимонной кислоты стимулирует активное растворение металлов и устраняет диффузионные ограничения.



Значения потенциалов активации ($E_{акт}$) и предельной плотности тока ($j_{пр}$) – скорости анодного растворения металлов зависят от состава применяемого раствора и представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Потенциалы активации и скорость анодного растворения меди, серебра и золота в тиокарбамидно-цитратных электролитах

Раствор 0,1 моль	Cu		Ag		Au	
	$E_{акт}$, В	$j_{пр}$, мА/см ²	$E_{акт}$, В	$j_{пр}$, мА/см ²	$E_{акт}$, В	$j_{пр}$, мА/см ²
CS(NH ₂) ₂	-0,29	–	-0,12	–	0,15	–
C ₆ H ₈ O ₇	0,2	18	0,35	–	0,95	0,5
CS(NH ₂) ₂ , C ₆ H ₈ O ₇	-0,35	3,6	-0,06	2,7	0,19	5

Растворение металлов в условиях стационарного электролиза проиллюстрировано на рис. 2. Оно характеризуется формированием

потенциала и стабильностью процесса в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей тока 1–5 мА/см². Выходы по току зависят от природы металла и плотности тока (рис. 3). При рабочей плотности тока свыше 6 мА/см² анодный выход по току значительно снижается.

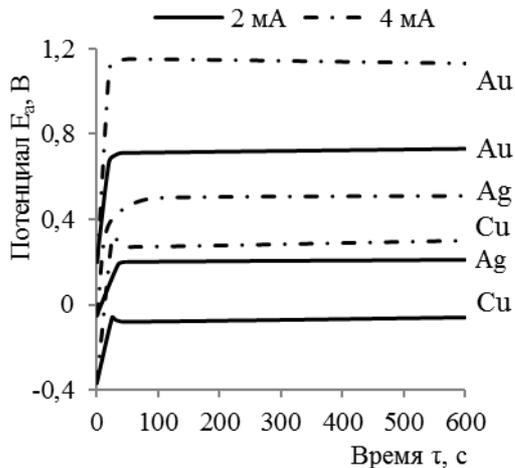


Рисунок 2 – Хропотенциограммы растворения меди, серебра и золота, $S_a = 1 \text{ см}^2$

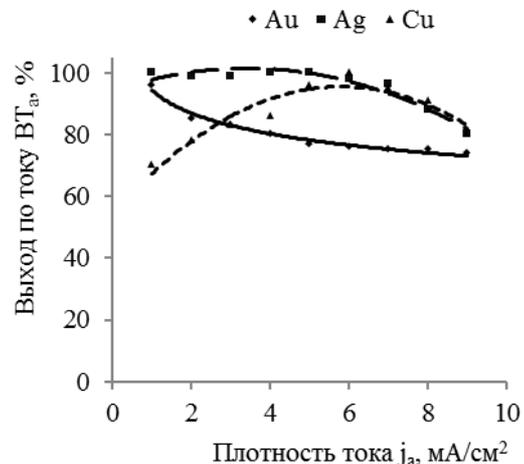


Рисунок 3 – Зависимость выхода по току растворения меди, серебра и золота от рабочей плотности тока

Выводы. Анодное растворение меди, серебра и золота в тиокарбамидно-цитратных электролитах может быть успешно реализовано в гальваностатическом режиме. Различие в значениях плотностей тока и в потенциалах металлов создаёт предпосылки для применения результатов работы в различных технологических целях: в гальванотехнике и в комплексной переработке драгоценного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подчайнова В.Н. Аналитическая химия меди / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. – М.: Наука, 1990. – 280 с.
2. Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
3. Бусев А.И. Аналитическая химия золота / А.И. Бусев, В.М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 274 с.
4. Т. Зоти, О.Л. Матрунчик, О.Л. Смирнова. Электродные процессы на металлах подгруппы меди в растворах на основе органических лигандов // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2015. – С. 198–199.

А.Л. Шутова, доц., канд. техн. наук;
 Н.Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук,
 Е.Н. Сабадаха, ст. преп., канд. техн. наук, А.Н. Потапчик, студ.
 (БГТУ, г. Минск)

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ЛАКОКРАСОЧНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ТРУБОПРОВОДОВ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ

Выбор типа защитных антикоррозионных покрытий для трубопроводов тепловых сетей должен производиться по максимальной температуре теплоносителя с учетом способа прокладки тепловых сетей, вида тепловой изоляции, состояния защищаемой поверхности труб, располагаемых технологий ее подготовки и условий нанесения покрытия. Для климатических условий Республики Беларусь при выборе защитных антикоррозионных покрытий необходимо руководствоваться информацией, представленной в таблице 1.

Таблица 1 – Факторы, влияющие на выбор лакокрасочных материалов для защиты наружной поверхности труб тепловых сетей

Наименование фактора	Значения
Способ прокладки трубопроводов	канальная прокладка
Максимальные температуры теплоносителя	105°C / 24 ч / 1 год 120°C / 12 ч / 5 лет
Тип теплоизоляции конструкции	стекловата
Материал труб	сталь 20, 17ГС
Способ нанесения лакокрасочных материалов	кисть, валик, безвоздушное распыление
Условия проведения окрасочных работ	окраска в полевых условиях

Испытания защитных антикоррозионных покрытий для подземных трубопроводов проводят по ускоренной программе, в которой продолжительность их сокращена за счет проведения их при более жестких, чем эксплуатационные, режимах по температуре, влажности и другим факторам. Это позволяет в относительно короткий срок оценить защитные свойства покрытий, сопоставить и отобрать наиболее эффективные из них, способные в течение длительного времени сохранять защитные свойства в эксплуатационных условиях.

Лакокрасочные покрытия для трубопроводов тепловых сетей должны обладать высокими защитными свойствами и сохранять их в условиях эксплуатации при воздействии следующих факторов: тепло, влага, одновременное воздействие тепла и влаги, агрессивные среды. Поэтому основными критериями оценки пригодности лакокрасочных покрытия для защиты трубопроводов являются термостойкость, термовлагостойкость, стойкость к статическому воздействию агрессив-

ных сред и способность сохранять физико-механические свойства покрытий на определенном уровне после воздействия вышеперечисленных факторов.

В основу расчета режима испытаний на термостойкость положен наиболее распространенный график работы водяных тепловых сетей 120/70°C. В Республике Беларусь продолжительность работы водяной тепловой сети с максимальной температурой теплоносителя 105°C составляет, в среднем около 24 ч в год, также во время проведения диагностических работ 1 раз в 5 лет температуру теплоносителя поднимают до 120°C на 12 ч. За период нормативного срока службы тепловой сети, равного 25 годам, продолжительность работы тепловой сети с максимальной температурой теплоносителя 105°C составляет 300 ч. Для ужесточения условий испытаний защитного покрытия на термостойкость продолжительность испытаний принята на 25% больше – 375 ч, а температура равной 120°C. На рисунке 1 приведен график изменения температур при испытаниях на термостойкость (недельный цикл).

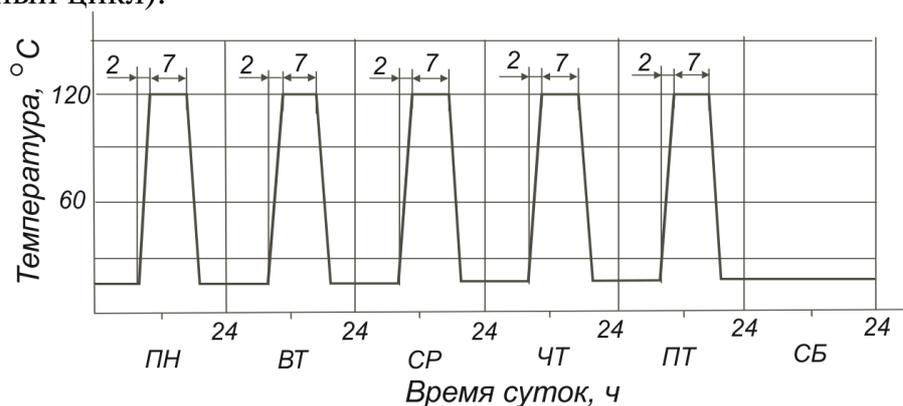
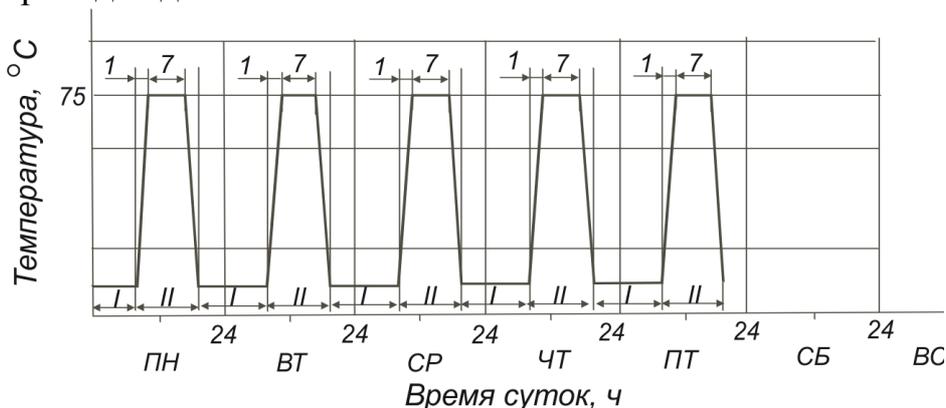


Рисунок 1 – Недельный график изменения температуры при испытаниях на термостойкость

Продолжительность испытаний защитного покрытия на термо-влажностойкость определяется из расчета двух полных увлажнений тепловой изоляции в год (это соответствует весеннему и осеннему периодам работы тепловой сети), что за расчетный срок службы тепловой сети, принятый равным 25 годам, составляет 50 циклов «увлажнение-сушка». При испытаниях продолжительность одного цикла увлажнения и последующего высыхания тепловой изоляции, нанесенной на образец, принята равной одному дню. Полное увлажнение тепловой изоляции на моделях труб достигается погружением образцов в сосуды с водой, после чего предусмотрена сушка покрытий в течение 7 ч в соответствии с графиком (рисунок 2). Для испытаний на термо-влажностойкость принята температура 75°C, при которой в условиях

подземных прокладок тепловых сетей скорость коррозии стальных трубопроводов достигает максимального значения.



I – период увлажнения, *II* – период сушки

Рисунок 2 – Недельный график изменения температуры при испытаниях на термовлагодостойкость

Лакокрасочные покрытия должны защищать поверхность труб от воздействия различных агрессивных сред: вода, кислый раствор рН = 2,5, щелочной раствор рН = 10,5, 3%-ый и 9%-ый раствор хлорида натрия.

До и после полного цикла ускоренных испытаний защитное антикоррозионное покрытие должно сохранять физико-механические показатели на следующем уровне: сплошность – 100%; прочность при ударе – не ниже 30 см; адгезия – не более 2 баллов; водопоглощение – не более 0,6% после 120 ч нахождения в воде.

С целью подбора лакокрасочных материалов для окрашивания трубопроводов тепловых сетей по разработанной программе оценено более 20 образцов лакокрасочных материалов на основе алкидных, полиуретановых, эпоксидных и органосиликатных пленкообразователей. Лакокрасочные материалы и системы покрытий на их основе, характеризующиеся наилучшими защитными свойствами, представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Наименование лакокрасочных материалов и состав систем покрытий

№ ЛКМ	Наименование материала	№ системы
1	грунтовка акриловая Рем-Крил 2К АК-0606	С1
2	эмаль полиуретановая Рем-Пур 2К УР-1604	
3	грунт-эмаль «ИЗОЛЭП-mastic»	С2
4	эпоксидная краска HEMPADUR 15570	С3
5	эпоксидная грунтовка TEKNOPLAST PRIMER 7 MIOX	С4
6	эпоксидная краска INERTA MASTIC MIOX	С5

Время высыхания лакокрасочных материалов определяет производительность окрасочных работ и время, через которое можно про-

водить теплоизоляцию окрашенной поверхности. Образцы ЛКМ № 1, № 2, № 5 достигают 1 степени высыхания достаточно быстро (менее 1 ч).

Таблица 3 – Результаты испытаний по ускоренной программе лакокрасочных материалов и систем покрытий

Наименование показателя	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Время высыхания при (20±2)°С до 1 степени, ч, не более	0,33	0,8	3	1,5	0,9	1,3
Физико-механические свойства до (после) термообработки при 120°С в течение 375 ч:						
прочность при ударе, см, не менее	100 (60)	50 (35)	35 (20)	40 (30)	50 (15)	35 (20)
адгезия, балл, не более	1 (2)	1 (1)	1 (1)	1 (1)	2 (2)	2 (2)
водопоглощение, %, не более	0,8 (2,0)	0,6 (1,7)	1,1 (2,7)	0,5 (0,5)	0 (1,4)	0,5 (0,2)
Термовлагодостойкость, циклы						
– ЛКМ	10	25	28	50	50	50
– систем покрытий	50		50	50	50	50
Стойкость систем покрытий к статическому воздействию агрессивных сред при (20±2)°С, сут						
– вода	30		90	90	90	90
– 3% раствор NaCl	90		90	90	90	90
– 9% раствор NaCl	85		90	70	90	90
– раствор HCl (pH=2,5)	1		90	90	90	90
– раствор NaOH (pH=10,5)	70		13	90	90	90

В процессе термообработки при 120°С в покрытиях происходят различные физические и химические процессы: испарение остаточных растворителей, продолжение химического отверждения и последующая деструкция и т.д., которые влияют на физико-механические свойства покрытий. Через 375 ч термообработки водопоглощение только покрытий №4 и №6 составляло менее 0,6%, а прочность при ударе покрытий №1, №2, №4 соответствовала необходимым требованиям. Адгезия всех исследуемых покрытий осталась на допустимом уровне.

Лакокрасочные материалы № 1, № 2, № 3 показали неплохую термовлагодостойкость, которая увеличивается в 2 раза при использовании их в виде двухслойных покрытий. Система покрытий С1 не защищает поверхность от воздействия кислых растворов, а С2 – щелочных.

Лакокрасочные материалы № 4, № 5, № 6 характеризуются наилучшей стойкостью к статическому воздействию агрессивных сред, так и к одновременному воздействию тепла и влаги как в однослойных покрытиях, так и двухслойных (систем покрытий). Следовательно, именно эти лакокрасочные материалы обеспечат максимальную защиту трубопроводов тепловых сетей.

Кононович Д.В., студ.; Климова Е.А., магистрант;
Жилинский В.В., доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ ПАССИВАЦИОННЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Работа посвящена разработке методики и условий пассивации алюминия соединениями титана, а также получению модифицированных полианилином анодно-оксидных слоев на поверхности алюминия.

Алюминий и его сплавы получили широкое распространение в машиностроении, приборостроение благодаря своим уникальным свойствам: плотности, электропроводности, прочности, устойчивости к атмосферной коррозии в умеренном климате. Использование полимерных материалов, а также неорганических пассиваторов для повышения коррозионной стойкости конструкционных на основе алюминиевых сплавов представляет собой важное направление в инженерии поверхности.

Более высокая стойкость по отношению к атмосферной коррозии наблюдается при сочетании анодированного алюминия с наложением полианилина (ПАНИ). Данный полимер привлекает наибольшее внимание благодаря своим уникальным свойствам и доступности мономера. Электрохимические свойства ПАНИ обратимо изменяются в зависимости от состава среды. Электропроводящий полианилин синтезируют химическим или электрохимическим методами в сильно кислой среде путем окислительной полимеризацией мономера[1].

Объектами исследования в данной работе выступали образцы сплава АМЦ, номинального состава по ГОСТ 4784–97, %: Si – 0,60; Fe – 0,7; Cu – 0,05–0,20; Mn – 1,00–1,50; Mg – 0,20; Zn – 0,1; Ti – 0,10; Al – баланс.

Подготовка образцов включала в себя 4 операции:

- предварительную полировку для выравнивания микрорельефа образцов;
- травление в 1,5 М растворе NaOH при T 60 °C в течение 2 мин;
- осветление в 25% растворе HNO₃ в течение 1 мин при комнатной температуре;
- после каждой стадии образцы промывались дистиллированной водой.

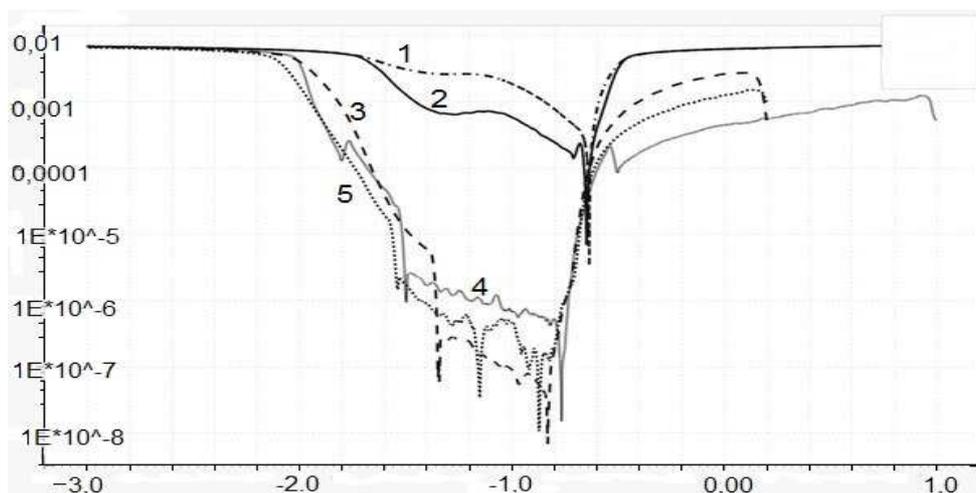
Анодирование сплава АМЦ проводили в сернокислом электролите с концентрацией H₂SO₄ 0,5 моль/л при напряжении 30 В при температуре 20 °C. Продолжительность процесса анодирования со-

ставляла 20 мин. После анодирования образцы для удаления остатков электролита промывались дистиллированной водой.

Получение модифицированных полианилином оксидных покрытий на поверхности сплава проводили в электролите состава, моль/дм³: C₆H₅NH₂–0,3; H₂SO₄ –0,5. Процесс проводили в гальваностатическом режиме со стабилизацией по току, при плотности рабочего тока i 1,25 А/дм². Время получения покрытия составляло 20 мин, температура электролита – 20 °С

Перед дальнейшим использованием полученные образцы сушились при постоянной температуре 25 °С на воздухе в течение 24 часов. Пассивация образцов проводилась в растворе на основе солей титана при комнатной температуре в течение 1 минуты.

Исследования электрохимических свойств полученных покрытий проводили вольтамперметрически в диапазоне потенциалов от -3 до 1 В в растворе NaCl с концентрацией 0,05 моль/л.



1 – сплав АМЦ; 2 – сплав АМЦ после пассивации; 3 – сплав АМЦ+ПАНИ; 4 – сплав АМЦ + ПАНИ + пассивация; 5 – анодированный сплав АМЦ.

Рисунок 1 - Анодные поляризационные кривые сплава АМЦ в 0,05 М NaCl в координатах логарифм тока от потенциала

Исходя из анализа зависимостей, представленных на рисунке 1, можно проследить влияние метода защиты на процесс протекания коррозии алюминия. Как следует из рисунка 1, введение солей пассивации алюминия в титансодержащем растворе приводит к уменьшению плотности тока коррозии в два раза в области потенциалов относительно хлор серебряного электрода от -0,7 и до -1,45 В.

Наблюдается улучшение коррозионной стойкости сплава АМЦ при проведении осаждения ПАНИ на три порядка по сравнению с исходной металлической поверхностью.

Кривая 5, полученная на сплаве АМЦ с предварительно нанесенным анодно-оксидным покрытием показывает значительное

уменьшение коррозионных токов в сравнении с чистым алюминием, что наиболее вероятно связано с экранированием поверхности металла плотной химически стойкой пленкой оксида. Значительно большие защитные свойства показывает модифицированный полианилином оксидный слой, кривая 3 рисунок 1, полученный в ходе совместного оксидирования и окислительной полимеризацией. Подобное улучшение свойств можно объяснить тем, что в ходе образования оксидного слоя на поверхности металлополимер заполняет образующиеся поры, а также полианилин за счет своих электропроводящих свойств перераспределяет заряд с активных мест по всей поверхности металла.

Кривая 4 обладает несколько меньшими в сравнении с модифицированным оксидным слоями защитными свойствами. Это объясняется химическим взаимодействием использованного пассиватора с полианилином, который под действием ионов $Ti(IV)$ меняет свои проводящие свойства. При этом можно заметить уменьшение тока коррозии в области $-1,42 - -1,56$ В и $-1,76 - -1,92$ В вызванного более глубоким окислением полимерной пленки.

Вывод. Применение модифицированного полианилином анодно-оксидного покрытия показывает значительное повышение коррозионной стойкости, однако в сравнении с другими методами, отличается большими экономическими затратами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абаляева В.В. Электрохимический синтез полианилина на алюминиевом электроде / Абаляева В.В., Ефимов О.Н. // Электрохимия. - 1996. - Т. 32. - № 6. - С. 728–735.

УДК 620.197

В.В. Чаевский, доц., канд. физ.-мат. наук;

В.В. Жилинский, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ОБРАБОТКА ЛЕЗВИЙ НОЖЕЙ ДЕРЕВОРЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА ФОРМИРОВАНИЕМ КОМБИНИРОВАННЫХ Ni-УДА-ZrN ПОКРЫТИЙ

Химические механизмы износа (коррозия и окисление) при обработке древесины, склеенной различными клеями, слоистых пластиков играют значительную роль в разрушении режущей кромки твердосплавного инструмента, т. к. кристаллические включения в композиционных материалах и химически активные продукты распада клеевой прослойки обладают значительными абразивными свойствами, быстро изнашивающими металл ножа инструмента, взаимодействуя с кобальтом и инициируя процесс вырывания зерен карбида вольфрама WC [1].

Одним из способов модификации поверхности материалов является нанесение на различные основы композиционных электролитических покрытий (КЭП), показывающих высокие физико-механические и электрохимические свойства [2]. Для улучшения свойств КЭП (повышение износостойкости, снижение коэффициента трения) в их состав вводят ультрадисперсные алмазы (УДА). Положительными сторонами электрохимического процесса обработки инструмента являются простота осуществляемых технологических операций формирования алмазосодержащего композиционного слоя, отсутствие высоких температур при изготовлении инструмента, низкая энергоемкость установок [3]. Однако основной недостаток алмазно-гальванического инструмента состоит в том, что никелевая матрица не обладает высокими прочностными характеристиками и износостойкостью.

Одним из наиболее эффективных способов обработки поверхности материалов является метод конденсации вещества из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой (КИБ), который позволяет существенно улучшить эксплуатационные свойства изделий, применяемых в различных отраслях промышленности, в т. ч. в станкостроении и деревообработке [4].

Поэтому целью данной работы было сформировать на поверхности лезвий твердосплавных ножей фрезерного инструмента комбинированным методом КИБ и гальванической обработкой Ni-УДА-ZrN-покрытий, обеспечивающих повышение периода стойкости инструмента при резании ламинированных древесностружечных плит (ДСтП) и исследовать структуру, фазовый состав сформированных слоев.

В первую очередь, методом КИБ на поверхность лезвий ножей фрез осаждались ZrN-покрытия в два этапа – с предварительной обработкой ионами циркония в вакууме 10^{-3} Па при потенциале подложки -1 кВ и последующим нанесением покрытий при токе горения дуги катода 100 А и опорном напряжении -100 В в атмосфере азота при давлении 10^{-1} Па. Температура при осаждении соответствовала 400–450°С. Толщина полученных покрытий не превышала 1,5 мкм.

Затем на поверхности ZrN-покрытия формировались Ni-УДА-покрытия в процессе электроосаждения КЭП из сульфаминовокислого электролита никелирования (сульфаминовый никель (250,0–350,0 г/л), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (250,0–300,0 г/л), H_3BO_3 (25,0–30,0 г/л), 2,6-2,7 дисульфонафталиновая кислота (2,0–3,0 г/л)). В качестве дисперсной фазы использовали УДА (ТУ РБ 28619110.001-95), являющиеся продуктом детонационного превращения взрывчатых веществ с размерами 3–5 нм, развитой удельной поверхностью 200–450 м²/г. Концентрация УДА в электролите составляла 5 г/дм³. Процесс электроосаждения КЭП проводили при постоянном перемешивании электролита-

суспензии. Кислотность (рН) электролита поддерживали рН-метром рН-150 с точностью $\pm 0,05\%$. Уровень кислотности до значения 3,5 корректировался концентрированным раствором серной кислоты. Покрытия осаждались на экспериментальной установке с применением источников постоянного тока марки МНИПИ Б5-78/7 и DC POWER SUPPLY HY3005-3 в течение 10–12 мин при повышенной температуре 40°C при плотностях тока 1,0–24,0 А/дм² в гальваностатическом режиме электролиза. Толщина Ni-УДА-покрытий не превышала 10 мкм.

Перед осаждением гальванических покрытий проводилась подготовка образцов, которая представляла собой химическое обезжиривание при температуре 60–80°C в течение 5–10 мин, промывку в горячей (при температуре 40–60°C в течение 0,5–1 мин) и холодной (при температуре 18–25°C в течение 1–2 мин) воде, травление (в растворе H₂SO₄ (100–300 г/л) с ингибитором КИ-1 (5–7 г/л) при температуре 18–25°C в течение 1–3 мин) и холодную промывку, активацию, промывку.

Фазовый состав полученных покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра Ultima IV (Япония) в Cu-K_α излучении. Морфология поверхности и элементный состав образцов исследовалась методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа LEO-1455 VP.

Измерение адгезионной прочности образцов с полученными Ni-УДА-ZrN-покрытиями проводилось на установке «скретч-тестер», разработанной и изготовленной БГУ – ЗАО «БМЦ» (г. Минск).

Сравнительный анализ рентгенограмм синтезированного Ni-УДА-ZrN-покрытия на твердом сплаве и УДА порошка (рисунок 1) показывает формирование отдельных фаз никеля и ZrN.

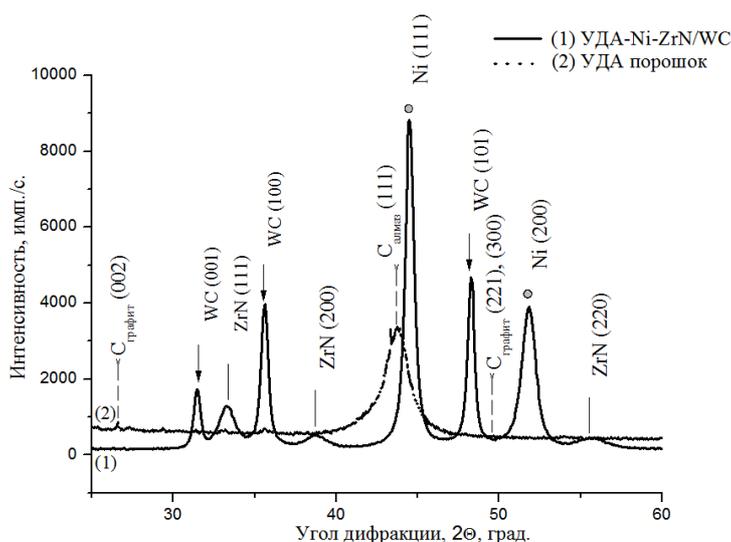


Рисунок 1 – Рентгенограмма Ni-УДА-ZrN-покрытий

На основании смещения положения дифракционного рефлекса Ni (200) в область углов 2θ , соответствующую промежуточной фазе углерода («кубического графита»), и увеличения полуширины пика Ni (200), можно утверждать о наличии в образцах с УДА графитоподобных фаз, что подтверждается литературными источниками [5].

Исследования поверхности скола лезвия ножа с Ni-УДА-ZrN-покрытием (рисунок 2) также подтверждают наличие отдельных фаз Ni, графитоподобных фаз, которые не перемешиваются с ZrN-покрытием, осажденным на твердосплавную основу.

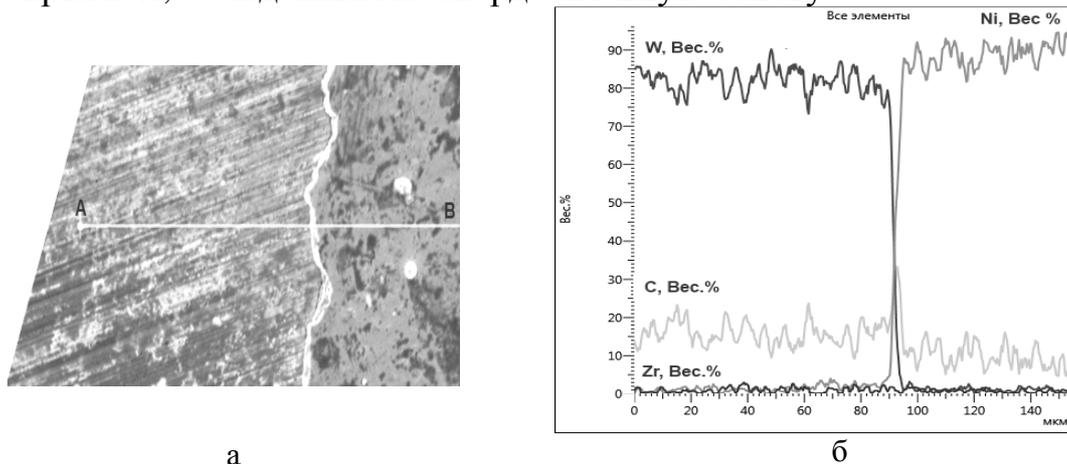


Рисунок 2 – СЭМ-снимок поверхности Ni-УДА-ZrN-покрытия (а), распределение интенсивностей характеристического рентгеновского излучения элементов (Ni, Zr, W, C) вдоль линии АВ (б)

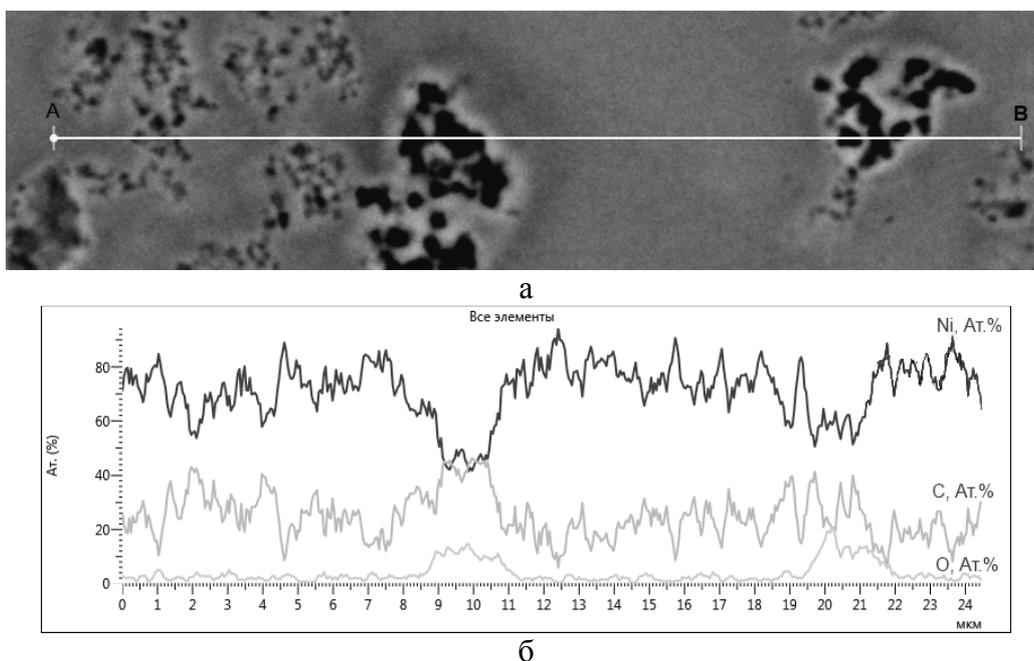


Рисунок 3 – СЭМ-снимок Ni-УДА-ZrN-покрытия (а) и распределение интенсивностей характеристического рентгеновского излучения элементов (Ni, C, O) при сканировании вдоль линии АВ

На основании результатов СЭМ-исследований поверхности лезвия ножа (рисунок 3) можно заключить, что углерод присутствует на поверхности ZrN-покрытия в виде кластеров размером 0,7–3,5 мкм.

Опытно-промышленные испытания модифицированных фрез с комбинированными Ni-УДА-ZrN-покрытиями при резании ламинированной ДСтП на станках с ЧПУ показали увеличение периода стойкости модифицированного инструмента в 1,3–1,4 раза по сравнению с инструментом без покрытий благодаря специфической структуре Ni-УДА-ZrN-покрытия и высокой адгезии Ni-УДА к ZrN-покрытию из-за наличия графитовых частиц на поверхности ZrN-покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моисеев А.В. Контактные явления в микрообласти лезвия при резании древесины и их влияние на природу затупления инструмента: автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.03.01 / Москов. гос. ун-т леса, 1983. – С. 15-16.

2. Чаевский В.В, Дроздович В.Б. Изучение состава и структуры Ni- и Cr- композиционных электролитических покрытий, содержащих углеродные наноматериалы на стали // Труды БГТУ, 2010. – Вып. 18, Сер. 6. Физ.-мат. науки и информатика. – С. 96-98.

3. Дисперсное упрочнение наночастицами алмазного композиционного электрохимического покрытия / Н.И. Полушин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011. – № 4. – С. 49-53.

4. Влияние ZrN, Mo-N покрытий, сульфацианирования на износ ножей дереворежущего инструмента / А.К. Кулешов [и др.] // Трение и износ, 2014. – Т. 35, № 3. – С. 276-286.

5. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П.А. Витязь [и др.]. – Минск, 2013. – 381 с.

УДК 621.794

Б.А. Шибяев; В.С. Белова; А.В. Балмасов, проф., д-р техн. наук
(ИГХТУ, г. Иваново)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ КОНСТРУКЦИОННОЙ ЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ

Электрохимическое полирование конструкционных материалов нашло широкое применение в различных отраслях промышленности. Чаще всего для повышения качества поверхности изделий из легированных сталей используют растворы на основе смеси серной, фосфор-

ной и хромовой кислот, существенным недостатком которых является высокая агрессивность и экологическая опасность.

Известно, что введение в состав раствора электрополирования органических добавок позволяет в ряде случаев повысить качество обработки. Целью настоящих исследований являлось изучение влияния состава электролита на показатели полирования легированной стали марок Ст25Х3МЗНБЦА и Ст30ХН2МФА. Для сравнения использовались электролиты разных составов: широко применяемый на практике электролит на основе фосфорной, серной и хромовой кислот и сернофосфорнокислый электролит с добавкой триэаноламина (ТЭА).

Исследования проводились на установке с вращающимся дисковым электродом с использованием потенциостата Р-30J. Снятие анодных поляризационных кривых проводили в потенциодинамическом режиме. Скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с.

В электролите с хромовым ангидридом при незначительном отклонении от бестокового потенциала имеет место слабовыраженная область активного растворения металла, после которого наблюдается область пассивации. Транспассивное растворение металла начинается при потенциалах положительнее 1,5 В. В области высоких потенциалов увеличение скорости вращения дискового электрода способствует повышению скорости растворения металла, что свидетельствует об определенном торможении стадии массопереноса анодного процесса. При этом на поляризационных кривых отсутствуют площадки предельного тока. Это связано с тем, что растворение металла начинается при потенциале положительнее чем потенциал выделения кислорода и эти процессы идут параллельно, а скорость реакции выделения кислорода не зависит от гидродинамических условий.

Проведение процесса анодного растворения исследованных сталей при комнатной температуре не обеспечивает достижение эффекта полирования. Это связано с высокой склонностью исследуемых сталей к пассивации вследствие присутствия в их составе легирующих добавок хрома, никеля, молибдена, ванадия. Значительный рост тока наблюдается только при потенциалах выше 2 В, что заметно положительнее равновесного потенциала выделения O_2 , поэтому выход по току анодного растворения металла при комнатной температуре не превышает 8%.

Увеличение температуры облегчает химическое растворение оксидного слоя, что способствует увеличению выхода по току реакции анодного растворения металла. Увеличение скорости вращения также облегчает растворение пассивирующего слоя,

приводя к росту анодного тока. Величины токов на образцах из Ст25Х3М3НБЦА и Ст30ХН2МФА довольно близки, однако при визуальном контроле качество поверхности Ст25Х3М3НБЦА было несколько выше. Несколько худший результат для стали Ст30ХН2МФА обусловлен, по-видимому, наличием в ней марганца, а также большим содержанием углерода и кремния. Облегчение процесса растворения оксидного слоя при увеличении скорости вращения дискового электрода способствует росту выхода по току, который наблюдается как при комнатной, так и при повышенной температуре.

Несмотря на хороший внешний вид образцов из исследованных сталей после электрополирования в фосфорносернохромовокислом электролите, этот раствор имеет ряд недостатков, в частности, высокую экологическую опасность. Кроме того, для получения блестящей поверхности необходимо применение высокой плотности тока – порядка 300 А/дм². Известно, что введение в полирующий раствор добавок органических растворителей, имеющих высокую вязкость, в ряде случаев позволяет уменьшить величину рабочей плотности тока. В качестве такой добавки был выбран триэтаноламин.

В фосфорносерноокислом электролите с добавкой триэтанолamina (ТЭА) в области низких потенциалов наблюдается область активного растворения, в которой токи заметно выше, чем в присутствии хромовой кислоты. Это связано с тем, что соединения шестивалентного хрома обладают высокой окислительной способностью и облегчают процесс пассивации поверхности металла. Триэтаноламин, напротив, оказывает на поверхность активирующее действие, т.к. способен к образованию комплексных ионов с металлами, входящими в состав сплавов.

При повышенной температуре переходу в область пассивации предшествует участок, на котором наблюдается осцилляция токов. Тенденции, имеющие место в области высоких анодных потенциалов, аналогичны тем, которые наблюдались в фосфорносернохромовокислом электролите – это увеличение анодных токов с ростом температуры раствора и скорости вращения дискового электрода. Однако максимальные значения токов, полученные в растворах, содержащих ТЭА, в исследованном интервале потенциалов, примерно в 2 раза ниже, чем в растворах с хромовым ангидридом. При полировании внутренней цилиндрической поверхности деталей это имеет важное значение, т.к. обеспечивает снижение токовой нагрузки на внутренний катод, сечение которого ограничено, особенно при обработке изделий небольшого диаметра (несколько мм). Значения анодного выхода по току, определенные в гальваностатических условиях, при ис-

пользовании растворов с добавкой ТЭА несколько ниже, чем в фосфорносернохромовокислом электролите, но также имеют тенденцию к увеличению с ростом скорости вращения электрода и температуры раствора.

Внешний вид поверхности образцов после электрополирования в растворах с органической добавкой лучше, чем при использовании хромсодержащего раствора (рисунок1).



Рисунок 1 - Внешний вид образца из стали Ст25Х3М3НБЦА после обработки в фосфорносернохромовокислом электролите (а) и в электролите с добавкой триэтаноламина (б) при температуре 70°С

Для количественной оценки шероховатости поверхности образцы из исследованных сталей подвергали анодной обработке в гальваностатическом режиме, при этом контролировали величину среднего арифметического отклонения профиля Ra до и после электрополирования. Полученные результаты приведены в таблицах 2,3. Как следует из представленных данных, применение растворов без подогрева не обеспечивает достижения полирующего эффекта в обоих исследованных электролитах, что хорошо согласуется с литературными данными.

Таблица 2 - Значения микрошероховатости и коэффициента сглаживания поверхности после анодной обработки стали Ст25Х3М3НБЦА (числитель) и Ст30ХН2МФА (знаменатель) в фосфорносерно-хромовокислом электролите при различных скоростях вращения дискового электрода и температурах 25°С и 70°С.

Показатели процесса при различной температуре и марках стали		Скорость вращения, об/мин					
		900		1600		2500	
		25°С	70°С	25°С	70°С	25°С	70°С
Ст25Х3М3НБЦА	Ra, мкм	<u>0,28</u>	<u>0,18</u>	<u>0,30</u>	<u>0,18</u>	<u>0,22</u>	<u>0,16</u>
		0,32	0,20	0,28	0,16	0,29	0,18
Ст30ХН2МФА	ΔRa, %	<u>11</u>	<u>44</u>	<u>13</u>	<u>56</u>	<u>14</u>	<u>64</u>
		11	37	11	40	12	44

Интенсификация гидродинамического режима способствует некоторому уменьшению шероховатости, однако относительное сглаживание микрорельефа остается незначительным. Гораздо более сильное влияние на качество обработанной поверхности оказывает температура раствора. Ее увеличение до 70°С обеспечивает для сталей

Ст25Х3МЗНБЦА и Ст30ХН2МФА минимальную величину Ra = 0,16 мкм при использовании хромсодержащего электролита и 0,08 мкм в случае раствора с триэтаноломином.

Таблица 3 - Значения микрошероховатости и коэффициента сглаживания поверхности после анодного растворения стали Ст25Х3МЗНБЦА и Ст30ХН2МФА в электролите с добавкой триэтаноломина при различных скоростях вращения дискового электрода и температурах 25°С и 70°С.

Показатели процесса при различной температуре и марках стали		Скорость вращения, об/мин					
		900		1600		2500	
		25°С	70°С	25°С	70°С	25°С	70°С
Ст25Х3МЗНБЦА	Ra, мкм	0,28	0,16	0,24	0,08	0,29	0,12
		0,28	0,12	0,24	0,10	0,26	0,12
Ст30ХН2МФА	ΔRa, %	13	68	11	74	13	78
		10	54	11	66	12	69

При этом относительное сглаживание микропрофиля при использовании раствора с органической добавкой достигает 69 % для стали Ст30ХН2МФА и 78% для стали Ст25Х3МЗНБЦА. Таким образом, применение фосфорносернокислого электролита с добавкой ТЭА взамен фосфорносернохромовокислого представляется перспективным, т.к. позволяет уменьшить шероховатость обработанной поверхности и снизить рабочую плотность тока.

УДК 621.792

Яскевич В.В., Михедова Е.В., Жарский И.М., Черник А.А.
(БГТУ, г. Минск)

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Медь является одним из первых освоенных металлов благодаря своим достаточно низким температурам плавления, а так же ее мягкости. Но, не смотря на мягкость меди, она способна сопротивляться различным статическим и динамическим нагрузкам, а ее сплавы отличаются целым спектром улучшенных свойств: прочности, ковкости, износостойкости. Благодаря своим вязкостным свойствам, медные покрытия обладают еще одним полезным свойством – предотвращают искрообразование, что позволяет широко использовать инструмент, например, в нефтедобывающей отрасли. Современный этап освоения дал меди новые альтернативы: создание композиционных материалов. Нанесение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) в основном применяется с целью улучшения химической стойкости, повышения жаростойкости и жаропрочности, создания самосмазываемых и каталитически активных поверхностей. Эффективность использова-

ния КЭП во многом определяется природой дисперсной фазы. В качестве дисперсной фазы в электролиты вводят твердые композиционные частицы.

В проводимых исследованиях использовались ультрадисперсные алмазы (УДА) и алмазная шихта (АШ), которые заращивались медью. Источником осаждения меди служил цитратный электролит меднения (ЦЭМ) следующего состава: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 50-150; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 50-350; NaCl – 2-50; лимонная кислота – 30-70; NaOH до $\text{pH}=7,5-8,5$ [1,2].

Композиционные электрохимические покрытия осаждали из цитратного электролита того же состава с добавлениями по 1 г/л УДА и АШ. Для поддержания седиментационной устойчивости суспензий УДА и АШ использовали периодическое механическое перемешивание, частота которого составляла 10 минут. Токковый режим импульсного электролиза был выбран исходя из ранее проведенных исследований цитратного электролита меднения без использования добавок. При выборе режима электролиза руководствовались такими основными параметрами, как микропористость получаемых медных покрытий и максимально возможная плотность тока осаждения качественных осадков меди. Минимальной микропористостью с удовлетворительными токовыми характеристиками обладали образцы, полученные при соотношении импульса и паузы 100:10 мс [3]. Для проведения сравнительного анализа была выбрана эффективная плотность тока, которая составила $1,7 \text{ А/дм}^2$.

При импульсном осаждении композиционных медных покрытий в начальный момент времени (толщиной до 5 мкм) медный осадок был ровным и имел мелкокристаллическую структуру (рисунок 1).

Как видно из рисунков 1а,б более качественные медные покрытия толщиной 5 мкм можно получить из цитратного электролита с добавкой 1 г/л УДА. Покрытия, полученные из цитратного электролита с добавкой 1 г/л АШ имеют более крупные зерна меди. Размеры микрозерен кристаллов для покрытий медь–УДА находились в диапазоне 0,8–2 мкм (рисунок 1а), а для покрытий медь–АШ – 1,5–3,5 мкм (рисунок 1б). Кроме того, покрытия медь–АШ (рисунок 1б) характеризуются появлением текстурированности и образованием значительных по размерам сферолитов, что может негативно сказываться на свойствах полученных покрытий.

На рисунке 1 в, г представлены микрофотографии толщиной 20 мкм. При дальнейшем заращивании металлом до толщины 20 мкм размеры микрозерен не изменились. Покрытия медь–УДА (рисунок 1 в) приобрели компактность, но, вместе с тем, на поверхности образовались сферолиты. Последние могут повлиять как на снижение

износостойкости, так и на показатель микротвердости. На поверхности покрытия медь–АШ (рисунок 1г) наблюдаются более выраженные текстуры, чем при толщине 5 мкм (рисунок 1б).

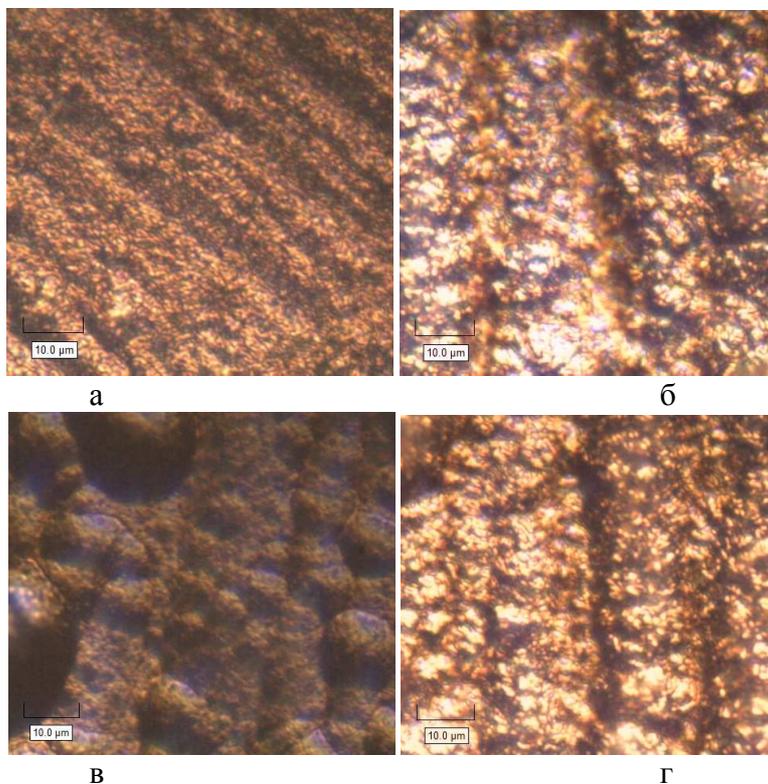


Рисунок 1 - Микрофотографии композиционных медных покрытий при увеличении 400х: а,в – медь–УДА, б, г – медь–АШ; а, б – 5 мкм, в, г – 20 мкм

Для сопоставления результатов микрофотографических исследований со свойствами покрытий были проведены исследования по изучению микротвердости полученных композиционных медных покрытий. Установлено, что в импульсном режиме электролиза при соотношении импульса и паузы 100:10 мс по сравнению со стационарным режимом происходит увеличение микротвердости со 120 до 190 HV^{50} для покрытий медь–УДА и со 160 до 175 HV^{50} для покрытий медь–АШ. Такая разница в изменении микротвердости для покрытий с УДА может быть связана с наличием на поверхности частиц УДА функциональных групп, из-за которых поверхность УДА в цитратном электролите меднения заряжается отрицательно (данные дзета-потенциала). Вследствие того, что катод подсоединен к отрицательному полюсу, частицы УДА под действием электрофоретических сил уходят от поверхности электрода и тем самым уменьшается количество закрепляемых частиц на поверхности. В момент паузы частицы УДА могут под действием градиента концентраций, гидродинамического режима механически и за счет сил адсорбции закрепляться на

осаждаемой поверхности и в момент импульса заращаться медью. Исходя из этого предположения, с большой долей вероятности, частицы УДА будут закрепляться на поверхности меди. В свою очередь, поверхность АШ имеет очень малое количество функциональных групп и поэтому частицы АШ не приобретают заряда, или имеют незначительный заряд. Возможно, количество внедряемых частиц АШ не будет зависеть от режима электролиза, а изменение микротвердости скорее всего будет связано с изменением кристаллической структуры поверхности в ходе импульсного электролиза.

Так же были проведены исследования микропористости полученных покрытий методом наложения фильтровальной бумажки. Установлено, что микропористость снижалась в покрытиях, полученных в импульсном режиме электролиза при соотношении импульса и паузы 100:10 мс. Для покрытия медь–УДА в стационарном режиме электролиза микропористость составляла 2 поры/см² [4], а в импульсном режиме электролиза пористость отсутствовала. Для покрытий медь–АШ в стационарном режиме – 4 поры/см², в импульсном – 2 поры/см².

Таким образом, применение импульсного режима электролиза при соотношении импульса и паузы 100:10 мс способствует повышению микротвердости, снижению микропористости и повышению компактности получаемых покрытий. Руководствуясь микрофотографическими исследованиями и исследованными свойствами установлено, что наилучшими характеристиками для получения медных композиционных электрохимических покрытий обладает цитратный электролит меднения с концентрацией УДА 1,0 г/л в импульсном режиме электролиза. Полученные в данных условиях покрытия позволят существенным образом улучшить эксплуатационные характеристики осадков меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михедова, Е.В. Сравнительная характеристика комплексных электролитов меднения / Е.В. Михедова, В.В. Яскељчик, А.А. Черник, И.М. Жарский // Техника и технология защиты окружающей среды: материалы докладов Международной научно-технической конференции, Минск, 9–11 октября 2013 г. – Минск: БГТУ, 2013. – С. 156–159.
2. Михедова Е.В., Яскељчик В.В., Жарский И.М., Черник А.А. Электролит для нанесения медных покрытий на сталь и чугун // Заявка на патент. – №. А20140740.
3. Михедова, Е.В. Пути интенсификации процесса электрохимического осаждения меди на рабочую поверхность стальных изделий / В.В. Яскељчик, Е.В. Михедова, А.А. Черник, И.М. Жарский // Созда-

ние новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их заменяющих покрытий: материалы 2-го Республиканского научно-технического семинара 20—21 декабря 2012 г. – Минск,: БГТУ – 2012. – С. 37–40.

4. Яскельчик, В.В. Получение и свойства медных покрытий из цитратного электролита в присутствии ультрадисперсных алмазов / В.В. Яскельчик, И.М. Жарский, Г.К. Буркат, А.А. Черник, Е.В. Михедова // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) №28(54)/2015. – СПб, 2015 – С 25-28.

УДК 621.359:669.018.8

Р.Ф. Шеханов, доц., канд. техн. наук,
С.Н. Гридчин, доц., канд. хим. наук,
А.В. Балмасов, проф., д-р. техн. наук
(ИГХТУ, г. Иваново)

КОМПЛЕКСНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИНК–КОБАЛЬТ, ЦИНК–НИКЕЛЬ И ОЛОВО–НИКЕЛЬ

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения защитных покрытий стальных изделий сплавами Zn–Co, Zn–Ni и Sn–Ni выполнено моделирование ионных равновесий в системе $Zn^{2+}-Co^{2+}-Ni^{2+}-Sn^{2+}-C_2O_4^{2-}-NH_3-SO_4^{2-}$, и выбраны соотношения исходных компонентов, обеспечивающие стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH.

Результаты выполненных исследований показывают, что разработанные электролиты характеризуются высокой поляризуемостью в рабочем интервале плотностей тока от 0.5 до 3.0 А/дм², которая наряду с высокой поляризацией, способствует образованию мелкокристаллических осадков осаждаемых покрытий. Введение в состав электролита оксалата аммония значительно повышает равномерность сплавов Zn–Co, Zn–Ni и Sn–Ni, и позволяет получить покрытия с лучшими механическими и антикоррозионными свойствами, чем при использовании традиционных безоксалатных электролитов. При этом введение в состав электролитов хелатообразующих лигандов способствует снижению скорости коррозии Zn–Ni и Zn–Co покрытий при сохранении ими анодного характера защиты стали, а также снижение экологической нагрузки на очистку сточных вод за счёт уменьшения токсичности и концентрации компонентов. Использование растворов

оксалата аммония для осаждения Sn-Ni покрытий также приводит к увеличению микротвердости и коррозионной устойчивости осаждаемых покрытий за счёт значительного снижения количества пор в структуре электролитического сплава. Кроме того, разработанные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, которая дает возможность нанесения защитных покрытий на сложнопрофильные изделия.

*Работа выполнена в рамках НИИ термодинамики
и кинетики химических процессов ИГХТУ в соответствии
с государственным заданием Министерства образования и науки
Российской Федерации.*

УДК 669.58

Константинов В.М., д-р. техн. наук, проф. (БНТУ, г. Минск);
Конон А.А., гл. технолог (РДУПП «Конус» РУП «НПЦ НАН Беларуси
по механизации сельского хозяйства», г. Лида)

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ

Защита от коррозии металлических конструкций была и остается актуальной проблемой промышленно развитых стран. Широкое распространение получил метод горячего или жидкостного цинкования. Он позволяет при достаточно высокой производительности линии получить эффективное защитное покрытие, способное продлить жизнь конструкции до 50 лет. Потребность в оцинкованной стальной продукции в Республике Беларусь постоянно увеличивается. По разным оценкам она составляет порядка 100 тыс. тонн в год. Существующее в РБ производство не справляется с запросами потребителей. Производство на ГП Конус оборудовано самым современным оборудованием и позволяет обеспечить получение оцинкованной продукции на уровне мировых стандартов. Опыт работы свидетельствует о наличии ряда проблемных вопросов, решение которых будет способствовать повышению эффективности горячего цинкования.

1. Несоответствие сертификатов качества (химического состава) поставляемого металла.

Качество покрытия при горячем цинковании во многом определяется диффузионными процессами. На диффузионное взаимодействие цинка с железом значительное влияние оказывает химический состав строительной стали, а особенно содержание кремния и фосфора. В связи с тем, что изготовители металлоконструкций не обращают должного внимания на содержание данных элементов в стали, а так

же с тем, что стальной прокат поступает непосредственно к изготовителю металлоконструкций через многих посредников, возникает проблема пересортицы стали. В первую очередь со строительными сталями обыкновенного качества типа Ст3. Как известно, в зависимости от способа и степени раскисления стали обыкновенного качества делятся на кипящие, полуспокойные и спокойные стали. По своим традиционными механическим свойствам данные стали не имеют значительного отличия, но они совершенно по-разному ведут себя при погружении в расплав цинка. Кипящие стали оцинковываются с блестящим покрытием толщиной 40-60 мкм, полуспокойные стали с матовым темно-серым покрытием толщиной 60-250 мкм, спокойные стали с матовым темно- или светло-серым покрытием толщиной 90-180 мкм. Ситуация усложняется когда дополнительно к покрытию в КД на металлоизделия указывается конкретная толщина покрытия, например 80 мкм и более. Таким образом, необходимо, чтобы заказчики услуг по горячему цинкованию обращали особое внимание на содержание серы и фосфора в стали и требовали объективных сведений от своих поставщиков металлопродукции.

2. Неосведомленность заказчиков и конструкторов о требованиях к металлоконструкциям, подвергаемых горячему цинкованию.

Большинство металлоизделий, поставляемых для горячего цинкования, не подготовлены должным образом в соответствии с СТБ ISO 14713-2-2009 и ГОСТ 9.307-89. Процесс горячего цинкования сопровождается погружением изделий в растворы предварительной химической подготовки и в расплав цинка. В связи с чем, в конструкции необходимо предусматривать технологические отверстия с целью предотвращения образования воздушных карманов при погружении металлоизделий и для полного стекания растворов и расплава цинка при их извлечении. Закрытые полости в конструкции при погружении в расплав, за счет высокой плотности цинка 6.8 кг/дм^3 (7.2 кг/дм^3 - сталь), не позволят ему полностью погрузиться в расплав за счет воздушных карманов, или даже при достаточно большой массе изделий получиться все-таки ее погрузить, возникает опасность взрыва закрытого пространства за счет повышения давления при температуре 450°C . Поэтому недопустимо наличие закрытых полостей в металлоизделиях, а так же и мест, откуда не может вытечь расплав цинка или раствор предварительной обработки, что приведет к повышению массы конструкции и увеличенному расходу цинка.

3. Завышенные требования к внешнему виду покрытия и толщине покрытия.

Существует ошибочное мнение о том, что при большей толщине покрытия конструкция лучше защищена от коррозии. Данное мнение переросло в проблему, потому что даже некоторые проектировщики указывают в КД более толстые покрытия, чем это необходимо. Дело в том, что толстое покрытие 300 мкм и более обладает большей хрупкостью. При незначительном механическом контакте покрытие может отколоться, значительно ухудшив коррозионную стойкость.

Для коррозионно-агрессивных сред эффективным является выбор, так называемого дуплексного покрытия (цинк + краска). Данное покрытие прослужит более долгое время без какого-либо ремонта даже в самых коррозионно-агрессивных средах.

4. Качество и подготовка сварочных швов.

Любую конструкцию может испортить некачественный сварной шов, это наличие шлака, окалины, пор, брызг металла и т.д. Проблема вызвана тем, что после оцинкования некачественные сварные швы очень сильно выделяются на светлой оцинкованной поверхности в виде черных пятен или после попадания под дождь в виде коричневых подтеков хлорида железа. Любые, даже мелкие поры в сварочном шве или наличие небольшого участка сварной окалины окажет влияние на внешний вид покрытия. Сварочная окалина не всегда удаляется стандартной химической обработкой, применяемой в горячем оцинковании, после попадания ее в расплав цинка в данном месте покрытие не образуется, оставляя черное пятно. Поры в сварочном шве приводят к появлению из них при попадании влаги коричневых подтеков хлорида железа (ржавчины).

Как правило, песко-дробеструйная обработка сварочного шва позволяет получить покрытие очень высокого качества.

Совместное решение указанных проблемных вопросов позволит повысить эффективность горячего цинкования и более полно удовлетворить запросы реального сектора экономики Беларуси.

УДК 669.268

О.Б. Гирин, проф., д-р техн. наук; С.И. Жданов; Д.Г. Королянчук
(ГВУЗ УГХТУ, г. Днепр, Украина)

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ НА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБЫ

Одним из перспективных направлений практического использования явления электрохимического затвердевания металлов из переохлажденного жидкого состояния [1-4] является получение электро-

покрытий при незначительном внешнем силовом воздействии. Целе-направленно управляя структурой электроосаждаемого металла посредством влияния на его промежуточную жидкую фазу различными механическими, магнитными или ультразвуковыми факторами незначительной величины, можно получить новые типы композиционных электропокрытий, в частности, структурно-композиционные покрытия, которые имеют улучшенные свойства.

Цель работы состояла в исследовании возможности улучшить свойства цинкового электрохимического покрытия, наносимого на внутреннюю поверхность трубы при незначительном механическом воздействии, путем управления его структурой. Покрытия осаждали в электролите состава $ZnSO_4$ – 500 г/л, $Al_2(SO_4)_3$ – 30 г/л при температуре 20°C и плотности тока 50 А/дм² на внутреннюю поверхность трубы. Внешнее механическое воздействие незначительной величины (223 Па) на формирующееся покрытие обеспечивали одновременно в двух взаимно перпендикулярных направлениях (вдоль и поперек оси трубы) [5].

В качестве основных свойств цинковых покрытий приняли их коррозионную стойкость, которую оценивали по величине скорости коррозии, и отражательную способность, определяемую в процентах относительно серебряного зеркала. К дополнительным свойствам покрытий отнесли их пористость и шероховатость.

Основными характеристиками структуры цинковых покрытий служили: средняя величина блоков мозаики, определяемая методом аппроксимации по ширине дифракционных рентгеновских максимумов (10.1) и (20.2), степень текстурованности, измеряемая методом комбинации полюсных фигур, и морфология поверхности, которую контролировали методом сканирующей электронной микроскопии.

Сравнительный анализ внешнего вида внутренней поверхности труб, оцинкованных как без механического воздействия, так и с механическим воздействием незначительной величины, свидетельствует о существенном влиянии этого вида воздействия на формирующееся цинковое покрытие (рисунок 1). В отличие от традиционного цинкового покрытия, которое имело серо-матовый цвет (рис. 1а), цинковое покрытие, полученное при механическом воздействии, характеризовалось блеском (рис. 1б). Результаты макроструктурных исследований полученных покрытий (рис. 1в, г) в сочетании с данными рентгеноструктурного и рентгенотекстурного анализов показали снижение плотности макродефектов, величины блоков мозаики и среднего угла расщепления текстуры в результате механического воздействия.

Как следует из данных морфологии поверхности и шероховатости цинковых покрытий, полученных на внутренней поверхности труб по исследуемым вариантам (рисунок 2), механическое воздействие незначительной величины на цинковое покрытие в процессе его образования приводило к сглаживанию рельефа и, следовательно, к снижению шероховатости.

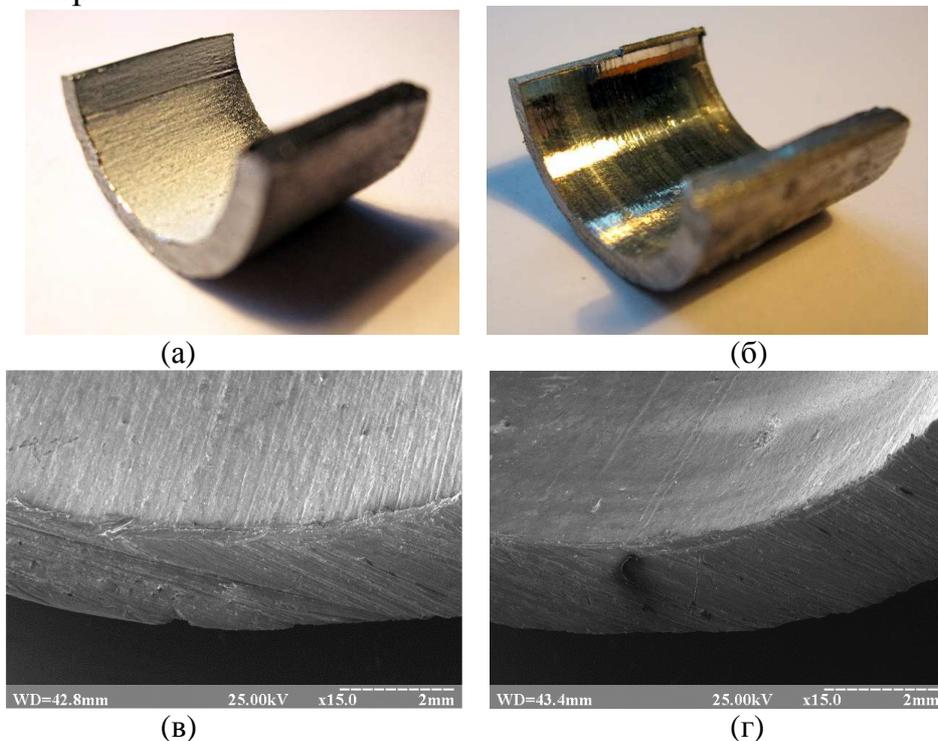


Рисунок 1 – Внешний вид (а, б) и макроструктура (в, г) внутренней поверхности труб, оцинкованных без механического воздействия (а, в) и с механическим воздействием (б, г)

Так, если при электроосаждении цинка без механического воздействия морфология покрытий характеризовалась ячеисто-глобулярным строением (рис. 2а), то механическое воздействие в процессе электроосаждения цинка сопровождалось образованием сглаженных форм (рис. 2б).

Соответственно этому шероховатость покрытий значительно снижалась, о чем свидетельствовали представленные профилограммы (рис. 2в, г) и уменьшение средней величины параметра шероховатости R_a более чем в шесть раз (с 4,93 до 0,77 мкм).

Учитывая, что механическому воздействию в процессе электроосаждения подвергается множество сверхбыстро затвердевающих кластеров сильно переохлажденной металлической жидкости [1-4], следовало ожидать уменьшения пористости покрытий. Действительно, пористость цинковых покрытий, электроосажденных при механи-

ческом воздействии ($1,2 \text{ см}^{-2}$) почти в три раза меньше пористости аналогичных покрытий, полученных в обычных условиях ($3,4 \text{ см}^{-2}$).

Логично было предположить, что уменьшение характеристик пористости и шероховатости приведет, в свою очередь, к повышению коррозионной стойкости и отражательной способности покрытий. Действительно, как показали экспериментальные данные, величина скорости коррозии цинковых покрытий, электроосажденных при механическом воздействии, составила $441,48 \text{ г/м}^2\text{ч}$, в то время как величина скорости коррозии таких же покрытий, полученных в обычных условиях, – $1319,5 \text{ г/м}^2\text{ч}$.

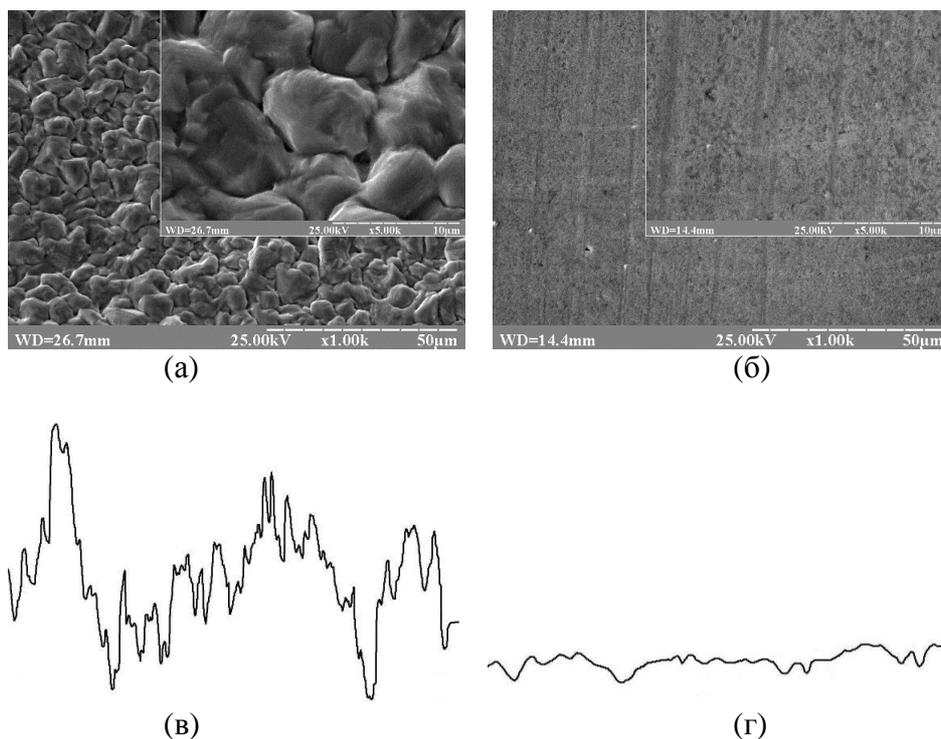


Рисунок 2 – Растровые электронно-микроскопические изображения (а, б) и профилограммы (в, г) цинковых покрытий, полученных без механического воздействия (а, в) и с механическим воздействием (б, г)

Измерения отражательной способности внутренней поверхности образцов труб, оцинкованных по исследуемым вариантам, показали, что для образца, полученного в условиях внешнего силового воздействия, отражательная способность составила 81%, а для образца, электроосажденного в обычных условиях, – 42%. При этом образцы труб, оцинкованные при внешнем механическом воздействии, отличались от обычных аналогов более высоким качеством цинковых покрытий вследствие отсутствия таких недостатков как шелушение и задиры.

Таким образом, механическое воздействие незначительной величины на электроосаждаемое цинковое покрытие улучшило его коррозионную стойкость в три раза и отражательную способность примерно в два раза, что в целом позволило повысить качество цинкового электрохимического покрытия на внутренней поверхности трубы.

ЛИТЕРАТУРА

1 Girin, O.B. Phenomenon of precipitation of metal being electrodeposited, occurring via formation of an undercooled liquid metal phase and its subsequent solidification. Part 1. Experimental detection and theoretical grounding / O.B. Girin // *Materials Development and Processing*, Wood J.V., Schultz L., Herlach D.M. - Eds. Weinheim, WILEY-VCH, 2000, Vol. 8, P.183-188.

2 Girin, O.B. Phenomenon of precipitation of metal being electrodeposited, occurring via formation of an undercooled liquid metal phase and its subsequent solidification. Part 2. Experimental verification / O.B. Girin // *Materials Development and Processing*, Wood J.V., Schultz L., Herlach D.M. - Eds. Weinheim, WILEY-VCH, 2000, Vol. 8, P.189-194.

3 Girin, O.B. Features of structure of electrodeposited metals resulting from exposure to external force parallel, normal or inclined to the crystallization front / O.B. Girin // *Advances in Materials*. – 2015. – Vol. 4, No. 3-1. – P. 1-14.

4 Girin, O.B. Structural features of electrodeposited metals as a result of ultra-rapid solidification of a highly supercooled liquid metal phase / O.B. Girin // *Advances in Materials*. – 2015. – Vol. 4, No. 3-1. – P. 33-40.

5 Заявка № а 2016 05318 Україна, МПК (04.2016) С25D 5/22. Спосіб гальваномеханічного нанесення покриття на внутрішню поверхню циліндричного полого виробу / Гірін О.Б., Жданов С.І., Королячук Д.Г. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ „Укр. держ. хім.-техн. ун-т”. – № а 2016 05318 ; заявл. 16.05.16.

УДК 544.6

Ананьев М. В., зав. лаб., доц. ^{а, б}; Солодянкин А. А., студ. ^{а, б};
Еремин В. А., мл. науч. сотр. ^{а, б}; Фарленков А. С., асп. ^{а, б};
Ходимчук А. В., студ. ^{а, б}; Яскельчик В. В., асп. ^в;
Зайков Ю. П., науч. рук-ль Института, зав. кафедрой ^{а, б}

(^аИнститут высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия;

^бУральский Федеральный Университет им. первого Президента России
Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия; ^вБГТУ, г. Минск, Беларусь)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЯХ- ИНТЕРКОННЕКТОРАХ ДЛЯ ТОТЭ

При продолжительной работе на высоких температурах твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) деградируют вследствие взаимодействия функциональных материалов ТОТЭ и интерконнектора. Увеличить срок службы ТОТЭ можно путем нанесения на поверхность интерконнектора, изготавливаемого из жаропрочных высокохромистых сталей, электропроводящего защитного покрытия.

В качестве таких покрытий используются соединения на основе марганец-кобальтовой шпинели, оксида марганца и хромита лантана. Существует множество методов нанесения защитного покрытия: плазменное напыление, термическое напыление, пакетная цементация, трафаретная печать, радиочастотное магнетронное распыление, электрофоретическое осаждение и т. д.

В данной работе предложена технология нанесения электропроводящего защитного оксидного покрытия путем электроосаждения слоя La и 3d-металлов Mn, Co, Cu, Ni из неводных растворов с последующей термообработкой при 950-1100 °С [1]. Состав электролита выбран на основе термодинамических расчетов. Для расчета использовали программу HSC Chemistry 9. Элементный и фазовый состав покрытий подбирали так, чтобы на поверхности стали формировались оксидные фазы, плотность паров которых ниже по сравнению с оксидом хрома CrO₃, как наиболее летучим компонентом.

Покрытия наносили на высокохромистые стали различных марок: Crofer 22 APU, En 1.4521, 15X25T, SUS 441. В работе исследованы оксидные покрытия с основными компонентами LaMn_{0,9}Cu_{0,1}O₃, La₂Ni_{0,9}Cu_{0,1}O₄ и MnCo_{1,8}Cu_{0,2}O₄.

Фазовый состав покрытий исследован методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) в Cu_{Kα}-излучении при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Толщина, сплошность и микроструктура покрытий исследованы методом растровой электронной микроскопии на микроскопе MIRA 3

LMU (Tescan, Чехия) с энергодисперсионным детектором для элементного анализа INCA Energy 350. Электропроводность образцов стали исследовали четырехзондовым методом с помощью мультиметра Agilent 34401A.

Пример микроструктуры поверхности покрытия показан на рисунке 1.

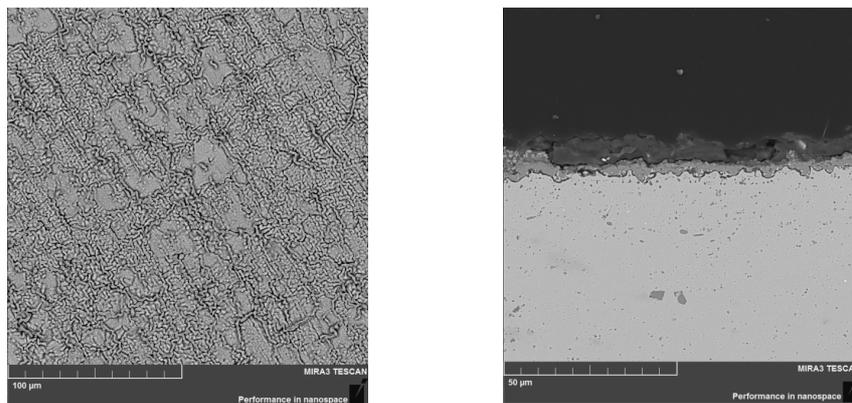


Рисунок 1 - Микроструктура защитного оксидного покрытия на стали Ep 1.4521: вид сверху (слева) и поперечное сечение (справа)

Толщина получаемых покрытий варьировалась в диапазоне 3–10 мкм. Методом рентгенофазового анализа в геометрии скользящего пучка показано, что фазовый состав покрытий меняется от поверхности в глубину, при этом формируются хромсодержащие фазы со структурой перовскита с покрытиями, в состав которых входит лантан. При наличии никеля и марганца образуются фазы со структурой шпинели. Показано, что наносимые покрытия обладают высокой электропроводностью по сравнению с образцами стали без покрытия и стабильностью, рисунок 2.

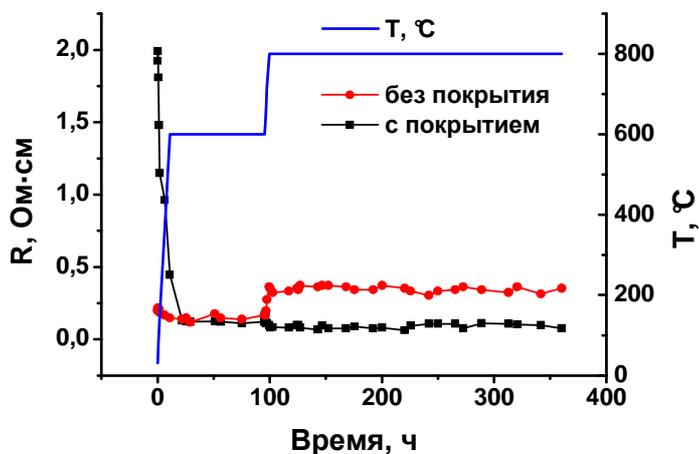


Рисунок 2 - Зависимость от времени сопротивления образца стали SUS 441 без покрытия и с покрытием $\text{LaMn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$ в воздушной среде

Работа выполнена соисполнителем НИОКТР в рамках реализации проекта «Разработка и создание высокотехнологичного производства автономных источников тока широкого назначения на базе отечественных высокоэффективных твердооксидных топливных элементов» (№02.G25.31.0198 от 27.04.2016) при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 9 апреля 2010 г. № 218 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН

ЛИТЕРАТУРА

1 Ананьев, М.В. Электрохимический способ нанесения электропроводящего оксидного защитного покрытия интерконнектора / М.В. Ананьев, В.А. Еремин, А.А. Солодянкин, В.В. Яскельчик. Заявка на патент РФ № 2016139988 от 12.10.2016.

УДК 544.6.018

П. Б. Кубрак¹, канд. хим. наук;
М. Грагеда², проф. (Dr. M. Grageda);
С.Н. Ушак², проф. (Dr. S. Ushak);

А. Йуско², (A. Llusco, PhD student in Mineral Process Engineering)
(¹БГТУ, г. Минск; ²CELiMIN, Universidad de Antofagasta, Chile)

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДОВ НА ОСНОВЕ LiFePO₄ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Influence of carbon coating on electrochemical properties of LiFePO₄ cathodes for Li-ion cells

Abstract

Lithium-ion batteries (LIB) and lithium-polymer batteries (ALP) are the most energy-intensive among rechargeable electrochemical systems and have the greatest potential for further development. A cheap and environmentally friendly compound - lithium iron phosphate with the structure of olivine LiFePO₄ (discharge capacity of 3.4 V) is the most promising cathode material. One of the lines to increase the electronic conductivity and the lithium diffusion coefficient is the creation of a conductive coating on the surface of the LiFePO₄ particles. The studies were performed using commercial active materials (MA) based on pure iron lithium phosphate (LiFePO₄) and carbon coated LiFePO₄ (LiFePO₄/C). Mechanochemical synthesis precursors for the active material were iron oxalate (II), dihydro ammonium sulfate and lithium carbonate, with glucose as the carbon source. Annealing the material was held under the argon atmosphere at a temperature of 720°C. Assembly of the CR 2032 cells was performed in the argon atmosphere with humidity less than 0,1 ppm, in the VGB-3P glovebox. Lithium metal was used as the anode, Celgard 2325 as a separator, and 1.2 M solution of LiPF₆ in the mixture of ethylene carbonate (EC) and ethyl methyl carbonate (EMC) at a ratio of EC: EMC = 3: 7 served as the electrolyte. The activation of the battery by charge/discharge

at a current of 0.1 C (10% of theoretical capacity) in 2,5-3,6V voltage range (number of cycles - 3) was carried out after the assembly.

The studies found that the discharge capacity of the cathode based on LiFePO_4 increases significantly in the presence of a thin layer of carbon particles formed during synthesis. Chemical treatment of the aluminum cathode substrate prior to application of the active mass can increase the stability of the capacity properties under the charge-discharge cycling.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) и литий-полимерные аккумуляторы (ЛПА) являются наиболее энергоемкими среди перезаряжаемых электрохимических систем и имеют наибольший потенциал дальнейшего развития. В таких аккумуляторах в качестве анода преимущественно используется графит, способный обратимо внедрять литий, а в качестве катода — литированный оксид кобальта (оксид лития-кобальта) LiCoO_2 . Для этих материалов в основном решены технологические и эксплуатационные проблемы. Однако LiCoO_2 несет ответственность за высокую цену и экологическую небезопасность батарей. Наибольшие надежды связываются с дешевым и экологически дружелюбным соединением — фосфатом лития-железа со структурой оливина LiFePO_4 , имеющим разрядный потенциал 3.4 В. Интерес к этому материалу существенно вырос за последнее десятилетие, что связано со следующими его достоинствами [1]: высокая степень стабильности LiFePO_4 ; возможность работы в экстремальных условиях, в частности при высоких температурах; возможность достижения ёмкости, близкой к теоретической величине 170 мА·ч/г, что несколько выше практически достигаемой удельной ёмкости LiCoO_2 150 мА·ч/г (теоретическая ёмкость LiCoO_2 - 274 мА·ч/г). Однако наряду с перечисленными достоинствами для LiFePO_4 характерны недостатки, такие как низкая электронная проводимость и низкий коэффициент диффузии лития, что существенно ограничивает глубину проработки частиц LiFePO_4 и препятствует широкому его распространению. Многочисленные работы, направленные на устранение этих нежелательных явлений сводятся к трем основным направлениям [2–4]: создание электропроводного покрытия на поверхности частиц LiFePO_4 ; допирование оливина катионами других металлов или анионами F^- , Cl^- ; разработка технологических приемов, создание новых методов синтеза или модифицирование существующих методов.

В работе исследования проводили с использованием коммерческих активных материалов (МА) на основе чистого фосфата лития железа (LiFePO_4) и LiFePO_4 с углеродным покрытием (LiFePO_4/C). Прекурсорами для механохимического синтеза активного материала являлись оксалат железа (II) дигидро сульфат

аммония и карбонат лития, источником углерода служила глюкоза. Отжиг материала проводился в атмосфере аргона при температуре 720°. Средний размер частиц активного материала составлял 1-3 мкм. Приготовление катодов для исследований осуществлялось смешением навески активного материала с ацетиленовой сажой (С) и 6% раствора поливинилидендифторида (PVDF) в н-метилпирролидоне (NMP) в соотношении МА:С:PVDF = 80%:10%:10%. Например, для приготовления одной порции активного материала необходимо взять 4,8 г активного материала, 0,6 г ацетиленовой сажи и 10,0 г указанной смеси PVDF в NMP. После последовательно смешения твердых и жидких компонентов приготовленную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 0,5 часа. После этого смесь равномерно наносили на алюминиевую фольгу (толщина фольги 15 мкм), толщина полученной композиции составляла 100 мкм. Далее происходила сушка на воздухе при температуре 100°C в течение 12 часов. Высушенную композицию подвергали прокатке на установке HR01 HotRollingMachine при температуре 90°C до толщины 90 и 70 мкм. После происходила нарезка образцов и сушка при температуре 100°C в течение 12 часов.

Сборка батарей CR 2032 осуществлялась в атмосфере аргона при влажности не более 0,1 ppm в на установке glovebox VGB-3P. Анодом являлся металлический литий, в качестве сепаратора использовали материал Celgard 2325, электролитом служил раствор 1,2 М LiPF₆ в смеси этиленкарбоната (EC) и этил-метил карбоната (EMC) при соотношении EC : EMC = 3 : 7. После сборки осуществляли активацию батарей методом заряда/разряда при токе 0,1С (10% от теоретической емкости) в диапазоне напряжений 2,5–3,6В, количество циклов – 3. Химическая обработка (ХО) алюминиевой фольги осуществлялась с использованием раствора 100 г/л NaOH в течение 1 мин. при температуре 20°C. Более длительное время обработки могло приводить к сквозному растравливанию фольги. Электрохимические измерения выполнялись в герметичных ячейках типа coin CR 2032 с использованием методов циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда. Циклическая вольтамперометрия реализована на потенциостате AUTOLAB. Скорость развертки потенциала составляла 1-100 мВ/с, диапазон потенциалов 2,2-4 В. Гальваностатический заряд/разряд проводили на автоматическом зарядно-разрядном стенде 8ChannelsBatteryAnalyzer (5 V, 10 mA). Величина разрядного тока в гальваностатическом режиме варьировалась в пределах 0,1С–1,5С, диапазон напряжений 2,5–3,6 В.

Результаты потенциодинамических исследований свойств батарей с катодом из чистого LiFePO₄ и LiFePO₄/C представлены на рис. 1.

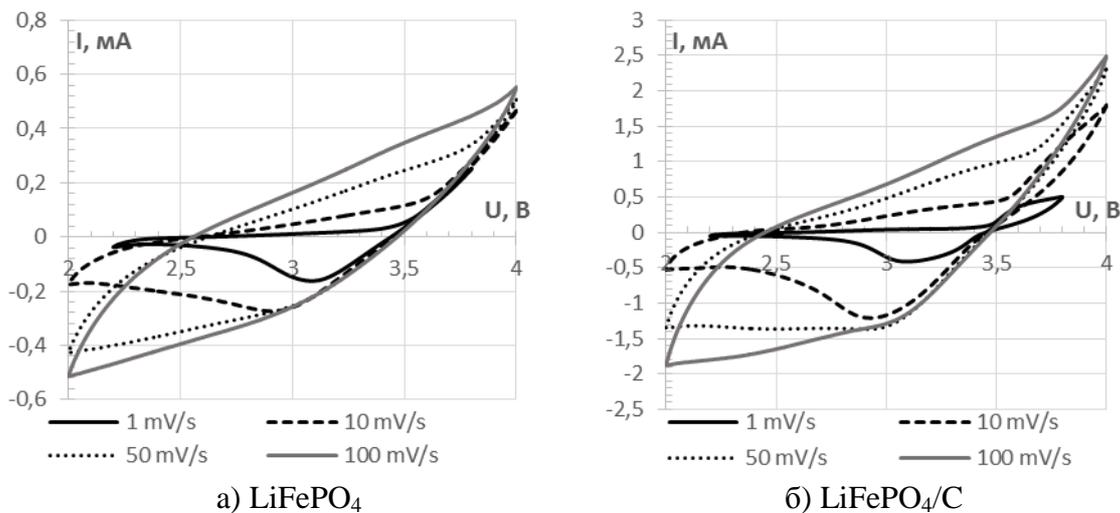
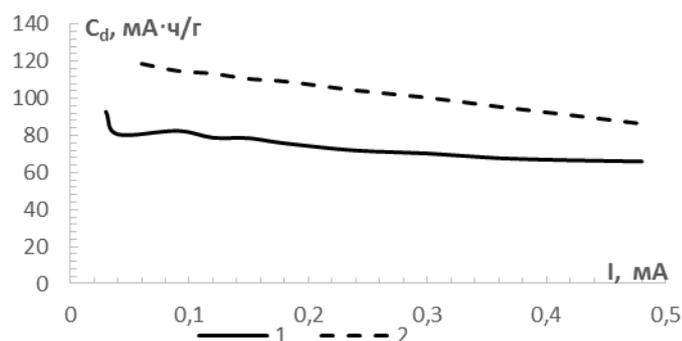


Рисунок 1 - ЦВА кривые для литиевых источников тока с катодом LiFePO_4

Наличие анодных пиков на ЦВА кривых (рис. 1) свидетельствует о насыщении активной массы литием, и показывает, что. Повышение скорости сканирования приводит к исчезновению экстремумов и незначительному возрастанию катодных токов. Анодные токи при этом увеличиваются пропорционально с возрастанием скорости сканирования. Это может говорить о том, что при высоких скоростях сканирования электродные процессы протекают только на поверхности электрода, а также свидетельствует об относительно высоком сопротивлении материала к процессу литирования-делитирования и невозможности применения интенсивных методов заряда-разряда батарей.

Циклические кривые для материала LiFePO_4/C (рис. 1б) схожи по внешнему виду с кривыми для чистого LiFePO_4 (рис. 1а), но величины токов пиков значительно выше. Это указывает на большую электропроводность и емкость катодов с активным материалом, содержащем электропроводное покрытие. Кроме этого, для LFP/C наблюдаются меньшие диффузионные затруднения, т.к. при высокой скорости развертки потенциала на кривых появляются предельные токи, соответствующие насыщению активного материала литием. Разрядная емкость катодов с LiFePO_4/C значительно превышает таковую для LiFePO_4 без углеродного покрытия (120 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ для LiFePO_4/C против 70 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ для чистого LiFePO_4). Для увеличения удельной емкости необходимо измельчение материала до размеров порядка 50 нм.

При химической обработке подложки емкость катодов после 20 циклов разряда в большинстве случаев выше по сравнению с необработанными катодами (рис. 2).



Катод: 1 – LiFePO₄/C без XO; 2 – LiFePO₄/C с XO

Рисунок 2. Зависимость емкости литиевых источников тока от скорости разряда

Отдача по емкости для обработанных катодов выше в среднем на 12% по сравнению с необработанными и достигает 95% и более. Это говорит о увеличении площади контакта подложки и активного материала при химической обработке и обеспечении более полной отдачи энергии при разряде.

Таким образом, установлено, что разрядная емкость катодов на основе LiFePO₄ значительно повышается при наличии на поверхности частиц тонкого слоя углерода, сформированного в процессе синтеза. Химическая обработка алюминиевой подложки катода перед нанесением активной массы позволяет увеличить устойчивость емкостных свойств при зарядно-разрядном циклировании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li Z., Zhang D., Yang F. Developments of lithium-ion batteries and challenges of LiFePO₄ as one promising cathode material // J. Mater. Sci. Springer US, 2009. Vol. 44, № 10. P. 2435–2443.
2. Scrosati B., Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future // J. Power Sources. 2010. Vol. 195, № 9. P. 2419–2430.
3. Xu B. et al. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries // Mater. Sci. Eng. R Reports. 2012. Vol. 73, № 5. P. 51–65.
4. Zhang Y. et al. Advances in new cathode material LiFePO₄ for lithium-ion batteries // Synth. Met. 2012. Vol. 162, № 13. P. 1315–1326.

В.З. Барсуков, В.Г. Хоменко, О.В. Черныш
И.В. Сенник, И.С. Макеева
(КНУТД, г. Киев, Украина)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ХИТ И ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

В первой части доклада рассмотрены перспективные материалы и технологии для таких современных видов химических источников тока (ХИТ), как литий-ионные аккумуляторы, металл-воздушные ХИТ, гибридные электрохимические конденсаторы. Прежде всего, проанализирована динамика развития и ближайшие перспективы рынка наиболее распространенных электрохимических систем ХИТ.

Применительно к литий-ионным аккумуляторам анализ перспективных материалов выполнен по следующим группам.

(1) Анодные материалы (включая всевозможные углеграфитовые материалы [1], а также кремний [2], олово, алюминий и некоторые другие материалы, способные к обратимой интеркаляции ионов лития);

(2) Катодные материалы (включая коммерческие литированные оксиды и фосфаты металлов с акцентом на «высоковольтные» композиты с потенциалом свыше 4,0 – 4,5 В по отношению к потенциалу литиевого электрода и высоко-мощные катоды);

(3) Полимерные связующие (включая коммерческие варианты и новейшие водорастворимые материалы, позволяющие осуществить переход к т.н. «зеленым» технологиям [3];

(4) Электролиты (включая традиционные и новейшие разработки, такие как полимерные электролиты и ионные жидкости [4]);

(5) Моделирование и оптимизация пористых электродов и аккумуляторов в целом, основываясь на анализе различных электрохимических систем ХИТ.

В группе металл-воздушных ХИТ наибольшее внимание уделено литий-воздушным источникам, которые имеют уже в готовом изделии рекордные значения удельной энергии свыше 500 Вт·ч/кг.

В группе электрохимических конденсаторов наиболее подробно рассмотрены гибридные конденсаторы (в частности, литий-ионные конденсаторы), которые позволяют обеспечить разумный компромисс между высокой удельной мощностью, характерной для классического симметричного электрохимического конденсатора, и высокой удельной энергией, характерной для литий-ионного аккумулятора.

Во второй части доклада рассмотрены разработанные в КНУТД материалы и технологии, которые находят широкое применение в

электронной технике для решения важной задачи «электромагнитной развязки» работающего оборудования.

Особое внимание уделено разработке углеграфитовых и более сложных композитных полимерных покрытий, которые наносятся на внутреннюю поверхность корпусов электронного оборудования в виде краски и обеспечивают надежную защиту электронной аппаратуры от внешнего и внутреннего электромагнитного излучения в широком диапазоне частот от 30 МГц до 30 ГГц [5].

Материалы доклада основаны, главным образом, на исследованиях в данных областях техники, которые выполнены на кафедре электрохимической энергетики и химии Киевского национального университета технологий и дизайна (КНУТД) в тесной международной кооперации в рамках проектов 6-й и 7-й Рамочных программ Евросоюза, Министерства энергетики США, других проектов многостороннего и двустороннего сотрудничества, хозяйственных договоров с предприятиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems// I. Barsukov, Ch. Johnson, J. Doninger, V. Barsukov (*Eds.*). Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2006. — 524 pages.

2. V. Khomenko, V. Barsukov, J.E. Doninger, I.V. Barsukov. Lithium-ion batteries based on carbon–silicon–graphite composite anodes // *Journal of Power Sources.*- 2007.- V.165 (2).- pp. 598-608.

3 A. Balducci, S.S. Jeong, G.T. Kim, S. Passerini, M. Winter, M. Schmuck, G.B. Appetecchi, R. Marcilla, D. Mecerreyes, V. Barsukov, V. Khomenko, I. Cantero, I. De Meazza, M. Holzapfel, N. Tran. Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLI-BATT project)// *J. Power Sources.* – 2011. – Vol. 196, No 22 – P. 9719-9730.

4. Development of Novel Solid Materials for High Power Li Polymer Batteries / L.Zubizarreta, M.Gil-Agustí, ...V.Khomenko, V.Z.Barsukov, [et al.] // Chapter 2 in the book: *Electric Vehicle Batteries: Moving from Research towards Innovation, Reports of the PPP European Green Vehicles Initiative*, E.Briec, B.Müller (*Eds.*), Springer International Publishing, Switzerland, — 2015.

5. Composite materials for protection against electromagnetic microwave radiation [Електронний ресурс] / I. V. Senyk, V. Z. Barsukov, B. M. Savchenko, K. L. Shevchenko, V. P. Plavan, Yu. V. Shpak and O. A. Krutykova // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – 2016. – V. 111. – ID 012026. – 6 p.

УДК 620.197.3:620.193:621.357.7

И.В. Кандидатова, канд. хим. наук;
М.М. Борзых, студ.; Н.Е. Акулич, асп.;
В.Г. Матыс, канд. хим. наук; Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук;
В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИНГИБИРОВАНИЕ И ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ВАНАДАТАМИ И МОЛИБДАТАМИ

Цинковые покрытия используются для защиты углеродистой и низколегированной стали от коррозии. Заключительной операцией в технологии получения цинковых покрытий на сталях является пассивация. Формируемые при пассивации тонкие оксидно-солевые пленки значительно повышают коррозионную стойкость цинковых покрытий и придают им определенный декоративный вид. Традиционно для пассивации используют растворы на основе соединений шестивалентного хрома, которые позволяют получать наиболее коррозионностойкие пассивационные пленки преимущественно радужного цвета. Кроме того, пассивные пленки, полученные из хроматных растворов, обладают свойством самозалечивания. Однако соединения шестивалентного хрома экологически чрезвычайно опасны, в связи с чем актуальными являются задачи поиска соединений альтернативных хроматам и разработки на их основе растворов бесхромовой пассивации цинковых покрытий. При использовании оцинкованных изделий в замкнутых средах с целью увеличения длительности их эксплуатации используют ингибиторную защиту. Среди ингибиторов коррозии цинка, алюминия и других металлов широко используют хроматы и бихроматы, замена которых на экологически безопасные также является актуальной задачей.

В работе было проведено исследование ингибиторной защиты гальванических цинковых покрытий и горячеоцинкованной промышленной листовой стали растворимыми ванадатом натрия и молибдатом аммония, а также исследованы свойства пассивных пленок, полученных из растворов на основе ванадата и молибдата натрия на поверхности гальванических цинковых покрытий. Гальванические цинковые покрытия были получены из аммиакатно-хлоридного и щелочного электролитов цинкования.

Исследование ингибиторной защиты гальванических цинковых покрытий в 3% растворе NaCl ванадатом натрия Na_3VO_4 в диапазоне концентраций ингибитора $(0,5-3) \times 10^{-4}$ М весовым и электрохимическим методами показало: 1) с увеличением времени испытаний от 24 до 96 часов массовый показатель коррозии возрастает, а защитный эффект ингибитора уменьшается; 2) наименьшая скорость коррозии и

наибольший защитный эффект ингибитора 42-76% по результатам измерения потерь массы отмечался при концентрациях Na_3VO_4 $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ М и времени испытаний 24 часа; 3) стационарный потенциал цинковых покрытий в процессе ресурсных испытаний в тестовых растворах методом погружения в течение первых 20-30 часов смешался на 25-30 мВ в катодную сторону, указывая на активацию поверхности, а затем – в анодную сторону и после 96 часов оказывался на 10-50 мВ более анодным по сравнению с начальными значениями потенциала, указывая на более пассивный характер поверхности, чем в начале испытаний; 4) электрохимический метод четко показал защитный эффект ингибитора во всем исследованном диапазоне концентраций; при этом наибольший защитный эффект 93-95% отмечался при концентрациях Na_3VO_4 $1 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ М; 5) оптимальные значения концентрации ингибитора Na_3VO_4 по результатам весового и электрохимического метода составляют $(1-2) \cdot 10^{-4}$ М.

При исследовании ингибиторной защиты горячеоцинкованной стали молибдатом аммония весовым методом в диапазоне концентраций $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ $(0,5-15) \cdot 10^{-4}$ М в течение 24-96 часов были получены следующие результаты: 1) со временем массовый показатель коррозии в целом уменьшается, наименьшие значения показателя получены после 48 часов испытаний, а наибольшие – после 24 часов, после 72 и 96 часов испытаний скорость коррозии была немного выше, чем после 48 часов; 2) при концентрациях молибдата аммония от $0,5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ М ингибирующего действия не наблюдается, заметное снижение массового показателя коррозии отмечалось при концентрации ингибитора $3 \cdot 10^{-4}$ М; при этом защитный эффект ингибитора варьировался от 17 до 35% в зависимости от времени испытаний; 3) повышение концентрации молибдата до $1,5 \cdot 10^{-3}$ М увеличивает защитный эффект до 24-78%, однако поверхность цинка покрывается черным налетом, который не снимается в растворе удаления продуктов коррозии; 4) оптимальное значение концентрации ингибитора молибдата аммония составляет 0,0003 М.

Пассивные пленки на поверхности гальванических цинковых покрытий получали в растворах молибдата натрия с концентрациями 0,25 и 0,5 М Na_2MoO_4 , а так же в растворах на основе ортованадата натрия с концентрациями Na_3VO_4 0,03 и 0,045 М, содержащих дополнительно $2,6 \text{ г/дм}^3 \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $0,56 \text{ г/дм}^3 \text{ NaF}$. Кислотность раствора доводили до значения pH 3 добавлением ортофосфорной кислоты. Время обработки составляло от 1 до 10 мин, температура раствора 20 или 40 °С. Защитные свойства пассивных пленок определялись методом капли с применением раствора уксуснокислого свинца 50 г/дм^3 (ГОСТ 9.302-88), электрохимическим методом и испытаниями в камере солевого тумана.

В составе пассивных пленок, полученных из молибдатных растворов, обнаружены ZnO , $ZnMoO_4$ и $Zn(H_2PO_4)_2$. С увеличением времени выдержки цинковых покрытий в обоих растворах пассивации время появления контактно выделившегося свинца на цинке закономерно возрастало (рис. 1). Метод капли для пленок, полученных из молибдатных растворов, показал, что при увеличении температуры обработки с 20 до 40°C и увеличении концентрации Na_2MoO_4 с 0,25 до 0,5 М защитные свойства пленок возрастали. Для пленок, полученных из ванадатных растворов, возрастание температуры обработки с 20 до 40°C практически не влияет на защитную способность, а увеличение концентрации Na_3VO_4 с 0,03 до 0,045 М приводило к значительному снижению защитной способности при времени обработки более 300 с. Пассивные пленки, полученные из ванадатных растворов на осажденном из щелочного электролита цинке, отличаются более высоким содержанием ванадия (2,2–3,9 масс.%) по сравнению с пленками, полученными на осажденном из аммиакатно-хлоридного электролита цинке (1,9–2,8 масс.% V), что существенно повышает их защитную способность.

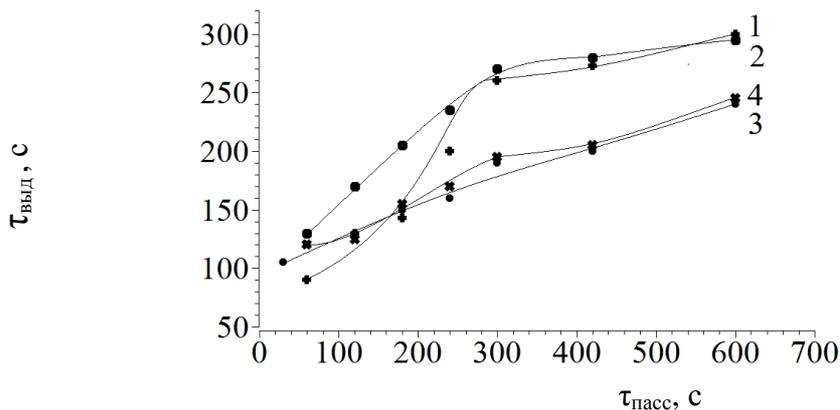


Рисунок 1 – Зависимость защитной способности от времени пассивации в растворе с концентрациями 0,03 (1, 2) и 0,045 (3, 4) М Na_3VO_4 при 20 °С (1, 3) и 40 °С (2, 4)

Плотности тока коррозии цинковых покрытий, пассивированных в молибдатных растворах, не давали закономерных зависимостей от времени обработки. Можно только отметить, что пассивированные в молибдатных растворах цинковые покрытия показывали меньшие плотности токи коррозии в 3% растворе $NaCl$ по сравнению с непассивированными. Для цинковых покрытий пассивированных в ванадатных растворах, коррозионная стойкость по результатам электрохимического метода значительно повышается с увеличением времени пассивации от 60 до 300 с, концентрации Na_3VO_4 в растворе и температуры обработки (рис. 2). Увеличение времени пассивации с 300 до

600 с практически не изменяет коррозионную стойкость пассивированных цинковых покрытий.

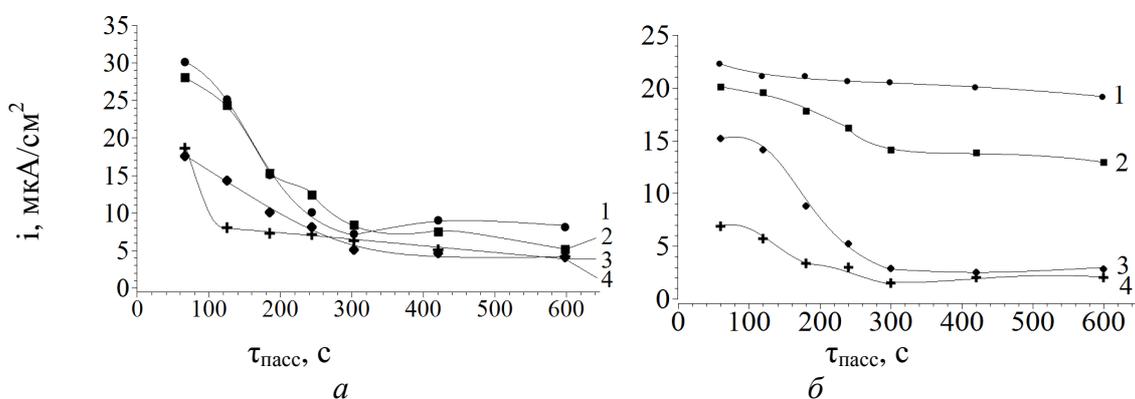


Рисунок 2 – Временные зависимости тока коррозии пассивированных цинковых покрытий, полученных из (а) щелочного и (б) аммиакатно-хлоридного электролитов в 3 % растворе NaCl. Пассивация в растворе при концентрации Na_3VO_4 0,03 (1, 2) и 0,045 моль/дм³ (3, 4). Температура раствора 20 (1, 3) и 40 °С (2, 4)

Время появления первых очагов белой коррозии цинка в камере солевого тумана, составляло 12 ч в случае получения конверсионных покрытий в течение 240 с в 0,25 М растворе Na_2MoO_4 при 20 °С, а при пассивации в растворе 0,5 М Na_2MoO_4 при тех же условиях – 15 ч. Ресурсные испытания в камере солевого тумана пассивных пленок, полученных из ванадатных растворов, показали, что образцы цинкового покрытия, полученные из щелочного электролита цинкования и пассивированные в растворе 0,03 М Na_3VO_4 при 20 °С в течение 240 с, выдерживают 15 ч до появления первых очагов белой коррозии цинка, а при пассивации в растворе 0,045 М Na_3VO_4 при тех же условиях – 19,5 ч. В то время как цинковые покрытия, полученные из аммиакатно-хлоридного электролита при тех же условиях пассивации, выдержали 13 и 16 часов, соответственно.

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что ванадаты и молибдаты могут быть использованы как для химической пассивации цинка, так и в качестве растворимых ингибиторов коррозии цинковых покрытий и горячеоцинкованного стального оборудования.

В. Г. Хоменко¹; В. Я. Ширипов²; В.З. Барсуков¹;
Е. А. Хохлов²; П. А. Розель²
(¹КНУТД, г. Киев, Украина; ²ООО "Изовак", г. Минск)

АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАН- НОГО УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ

Сегодня кремний часто рассматривается как альтернативный материал анодов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря его высокой теоретической емкости 4200 мА·ч/г (что намного больше теоретической емкости графита – 372 мА·ч/г, применяемого в коммерческих ЛИА). Однако при внедрении лития в структуру кремния происходит значительное изменение удельного объема материала (более 300%), что на практике означает быстрое разрушение анода и выход аккумулятора из строя.

Ранее нами было показано [1, 2], что повысить удельные энергетические характеристики традиционных анодов ЛИА можно путем введения небольшого количества (до 10 мас. %) nano-частиц кремния в аноды. Присутствие углеродного материала как основной матрицы в аноде значительно увеличивает количество заряд / разрядных циклов и обратимую емкость кремния за счет улучшения электрического контакта между частицами, а также ограничения агломерации частиц кремния. Предложенный метод [1, 2] позволяет повысить емкость анода ЛИА практически в два раза. Однако дальнейшее увеличение содержания nano-частиц кремния в аноде (более 10 мас. %) приводит к резкому снижению количества заряд / разрядных циклов и емкости таких электродов.

В данной работе рассматривается возможность формирования трехмерной (3D) структуры композитного материала на основе кремния и углерода. Такие композиты могут быть получены непосредственно на поверхности токоотвода.

Для формирования трехмерной структуры композитного материала использован PECVD метод. В качестве подложки используется медная фольга, размещенная на нагревателе. Поочередная подача углеводородов и кремнийсодержащих газов позволяет сформировать послойную структуру на токоотводе. Это дает возможность получать наноструктуры с различными толщинами и заданными параметрами, непосредственно во время процесса управлять рабочими газами и параметрами формирования композита. Данный метод позволяет понизить температуру процесса до 400°C.

Тонкопленочный электрод представляет собой послойную структуру, сформированную непосредственно на медном токоотводе из пленки углеродного материала с высокой удельной поверхностью и слоя nano-кремния. Углеродный слой, сформированный на поверхности токоотвода (рисунок 1), подобен графену. Толщина стенки углеродного листа не превышает 20 нм. В работе исследовано несколько углерод /кремниевых наноструктурированных композитов, которые имели разное содержание кремния. На рисунке 2 приведена структура композитного материала с относительно низким содержанием кремния ($\sim 0,5 \text{ г/м}^2$).

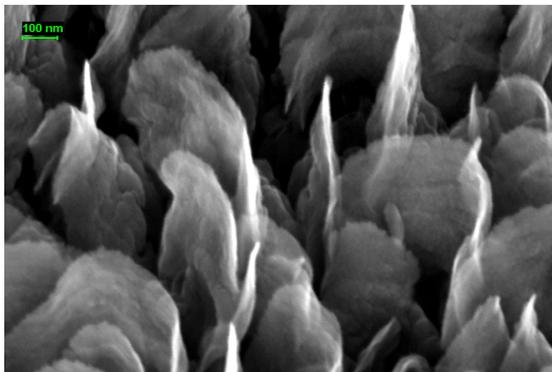


Рисунок 1 - Структура nano-углеродного слоя, осажденного на токоотвод

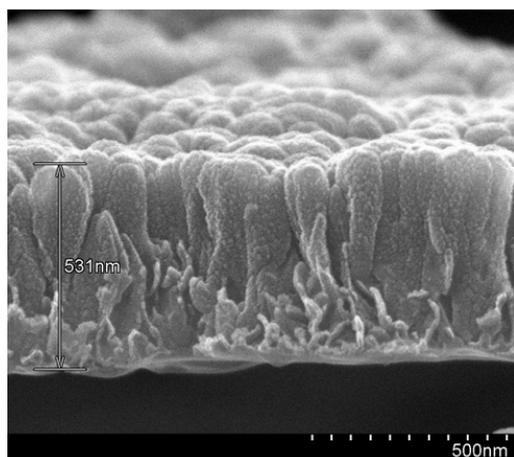


Рисунок 2 - Структура C/Si композита с низким содержанием кремния

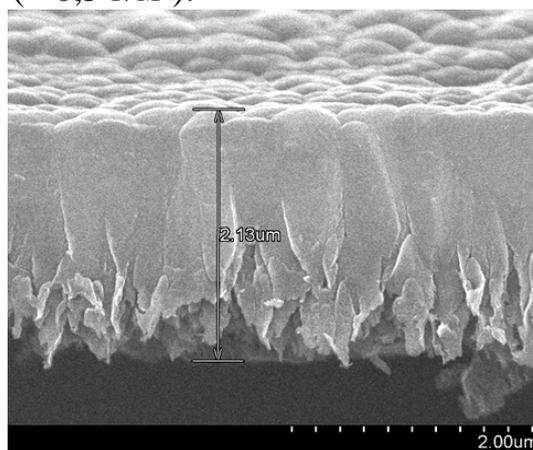


Рисунок 3 - Структура C/Si композита с высоким содержанием кремния

Толщина C/Si покрытия в таком композите составляла 531 нм, а осажденный кремний преимущественно заполнял пространство между nano-углеродными листами, сохраняя пористую структуру электрода.

При увеличении количества осажденного кремния ($\sim 2,5 \text{ г/м}^2$) в C/Si композите толщина электрода увеличилась до 2 мкм, как показано на рисунке 3. Также происходит достаточно плотное заполнение электрода кремнием. В данном случае кремний предпочтительно осаждается поверх углеродного подслоя. Следует отметить, что согласно рисунку 3 осажденная пленка кремния обладает «наследственной памятью» об исходной структуре углеродного слоя. На поверхности углеродного слоя покрытие из кремния имеет также столбчатую структуру, которая повторяет структуру углеродного слоя.

В работе проведены электрохимические испытания тонкопленочных электродов двух типов. Исследования проводили с использованием корпусных деталей литиевых элементов типоразмера CR2016. Образцы электродов были изготовлены в виде диска диаметром 16 мм. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были изготовлены из лития. Электроды разделялись сепаратором, пропитанным коммерческим электролитом фирмы Merck LP30. Элементы были собраны в перчаточном боксе фирмы MBRAUN (США), заполненным сверхчистым аргоном (содержание воды и кислорода в аргоне менее 1 ppm). Электрохимические исследования проводили с помощью многоканального компьютеризованного стенда фирмы Arbin (США).

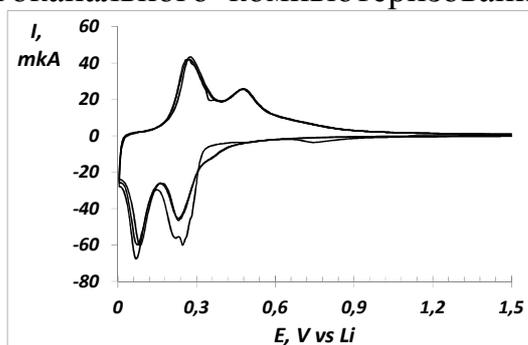


Рисунок 4 - ЦВА C/Si композита. Скорость развертки потенциала 0,01 мВ/с.

На рисунке 4 приведена циклическая вольт-амперная характеристика (ЦВА) углерод / кремниевый композит. Следует отметить, что оба электрода (с малым и высоким содержанием кремния) имеют идентичные ЦВА. На ЦВА присутствует два пика, которые, по всей видимости, связаны с образованием сплавов кремния с литием $Li_{15}Si_4$ и $Li_{22}Si_5$.

Таким образом, достигается максимальная теоретическая емкость кремния при его интеркалировании литием. При анализе ЦВА можно отметить, что осажденный кремний имеет аморфную структуру, так как в случае осаждения кристаллического кремния на первом цикле присутствует только один анодный пик при потенциале $\sim 0,1$ В.

На рисунках 5 и 6 приведены гальваностатические заряд-разрядные кривые тонкопленочных электродов с низким и высоким содержанием кремния.

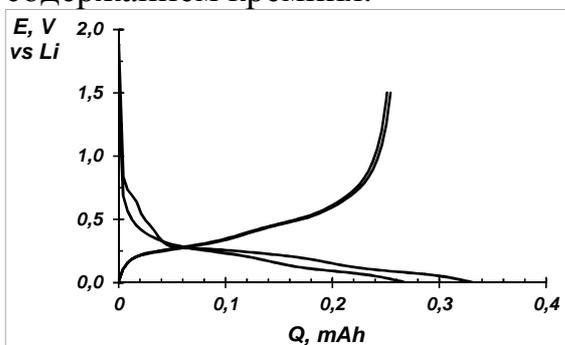


Рисунок 5 - Гальваностатические заряд-разрядные кривые C/Si композита с низким содержанием кремния. Показан 1-й и 10-й цикл

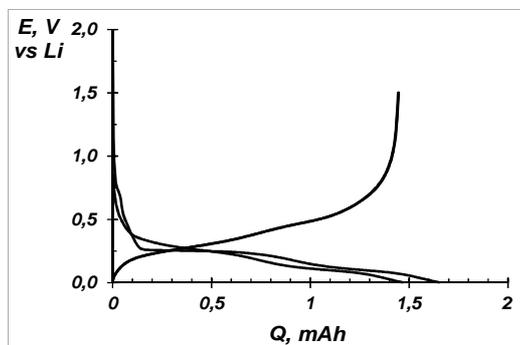


Рисунок 6 - Гальваностатические заряд-разрядные кривые C/Si композита с высоким содержанием кремния. Показан 1-й и 10-й цикл

На заряд-разрядных кривых регистрируются четкие площадки, относящиеся к процессам интеркаляции и деинтеркаляции лития в кремний. Различие между потенциалами интеркаляции и деинтеркаляции лития также характерно для тонкопленочных электродов из аморфного кремния, что подтверждает результаты ЦВА. Следует отметить, что согласно литературным данным именно аморфный кремний обладает наилучшей стабильностью при циклировании. Результаты электрохимических исследований подтверждают стабильность полученных композитов как с низким, так и с высоким содержанием кремния. Практически ёмкость всех образцов не уменьшалась на первых десятках циклов. Кулоновская эффективность циклирования (отношение количества электричества в анодном процессе к количеству электричества в катодном процессе) для первого цикла составляет 76 и 89% для C/Si композита с низким и высоким содержанием кремния. При дальнейшем циклировании эффективность близка к 100%. Различие на первом цикле связано с тем, что при первом интеркалировании материала часть тока расходуется на восстановления электролита и формирование пассивной пленки. Нами установлено, что кулоновская эффективность углеродного слоя составляет 17% из-за его высокой удельной поверхности. Поэтому уменьшение содержания углерода в композите увеличивает кулоновскую эффективность циклирования.

Выводы. В работе получен и исследован новый эффективный наноструктурированный анодный материал с высокой обратимой удельной емкостью и низкой степенью деградации в процессе циклирования. Сформированные пористые структуры допускают определенную степень объемного расширения – сжатия частиц кремния в процессе интеркаляции–деинтеркаляции лития без потери электрического контакта и механического разрушения электрода. Предложенный метод изготовления тонкопленочных электродов уже на данном этапе разработки позволяет получать аноды ЛИА с удельной емкостью более $0.5 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{см}^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Khomenko, V. Barsukov. Characterization of silicon- and carbon-based composite anodes for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* – 2007.-V. 52 (8).- pp. 2829-2840.
2. V. Khomenko, V. Barsukov, J.E. Doninger, I.V. Barsukov. Lithium-ion batteries based on carbon–silicon–graphite composite anodes // *Journal of Power Sources.*– 2007.- V.165 (2).- pp. 598-608.

УДК 621.793:539.234:539.534.9

В.В. Поплавский, доц., канд. физ.-мат. наук;
В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПОЛИМЕРНЫМ МЕМБРАННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Электрокатализаторы окисления метанола и этанола для низкотемпературных топливных элементов с полимерным мембранным электролитом (DMFC – Direct Methanol Fuel Cells, DEFC – Direct Ethanol Fuel Cells) формируются вакуумным ионно-ассистируемым осаждением (IBAD – Ion Beam Assisted Deposition) платины и поочередно иттербия и платины на углеродный носитель с развитой поверхностью Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T (Toray CFP), предназначенный для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков. Отличительной особенностью применяемого режима IBAD является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами поверхности подложки ускоренными напряжением 10 кВ ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного при давлении $\sim 10^{-2}$ Па дугового разряда импульсного электродугового ионного источника.

Выполненные ранее нами исследования по формированию каталитических слоев как на металлических, так и на углеродных подложках с гладкой поверхностью показывают, что при ионно-ассистируемом осаждении платины из плазмы импульсного дугового разряда образуются многокомпонентные аморфные поверхностные слои толщиной менее 100 нм, обладающие высокой активностью в процессах электрохимического окисления метанола и этанола.

Введение в состав формируемых каталитических слоев в качестве активационной добавки к осаждаемой платине редкоземельного металла – иттербия обусловлено его ролью в многостадийном процессе электрохимического окисления молекул спирта как промотора активации адсорбированных молекул воды [1].

Исследования состава и морфологии формируемых каталитических слоев проведены методами сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордского обратного рассеяния. Активность получаемых электрокатализаторов в процессах окисления метанола и этанола изучена методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводились при 20°C в растворах 1М CH₃OH + 0,5М H₂SO₄ и 1М C₂H₅OH + 0,5М H₂SO₄.

Получаемые слои повторяют морфологию поверхности носителя, характеризуются аморфной атомной структурой и включают атомы осаждаемых металлов (Yb, Pt), гидрофобизированного тефлоном углеродного носителя (C, F) и примеси кислорода. На поверхности носителей имеются включения осаждаемых металлов размером ~1 мкм, что обусловлено осаждением капель металлов из дугового ионного источника. По данным спектроскопии резерфордского обратного рассеяния толщина слоев составляет ~30–100 нм, содержание атомов осажденного металла – $\sim(0,1-1,0) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, их концентрация в формируемом слое – несколько атомных процентов.

Результаты исследования активности электрокатализаторов в реакциях окисления метанола и этанола представлены на рисунках 1 и 2 в виде циклических вольтамперограмм.

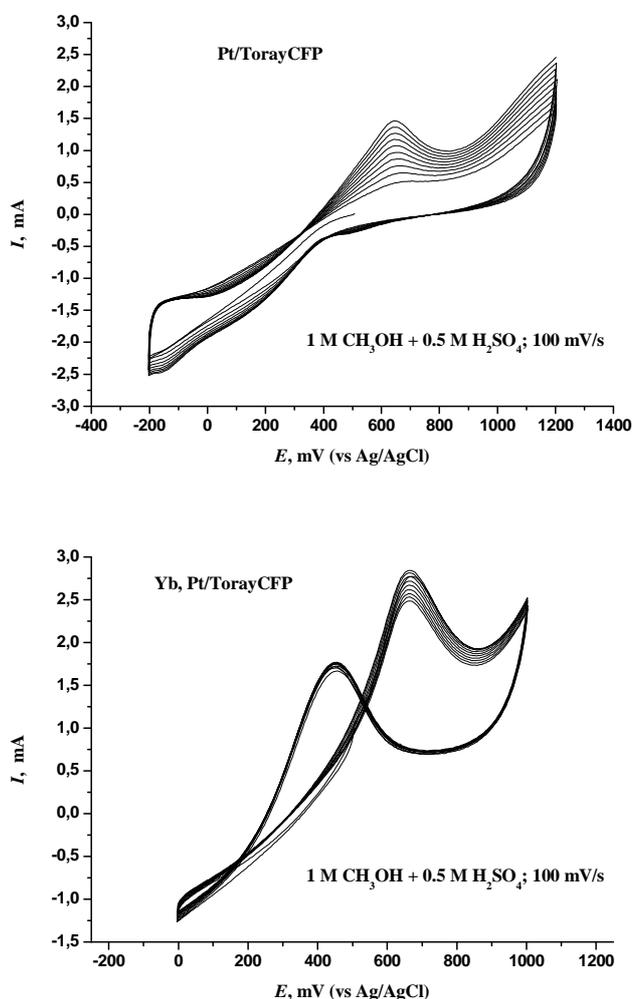
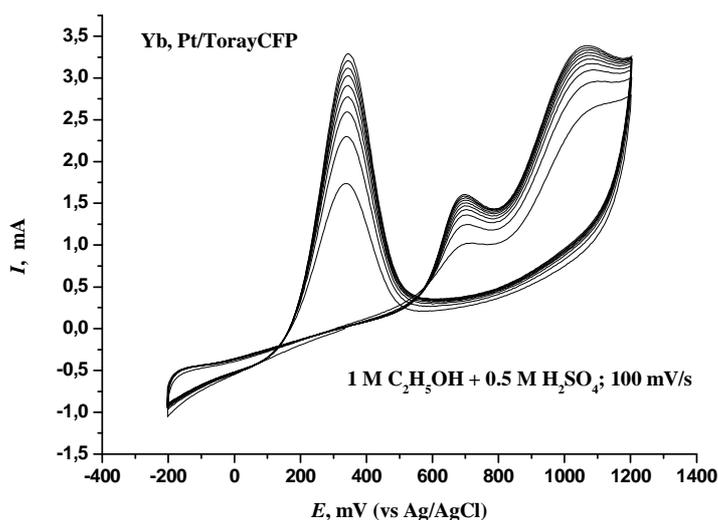
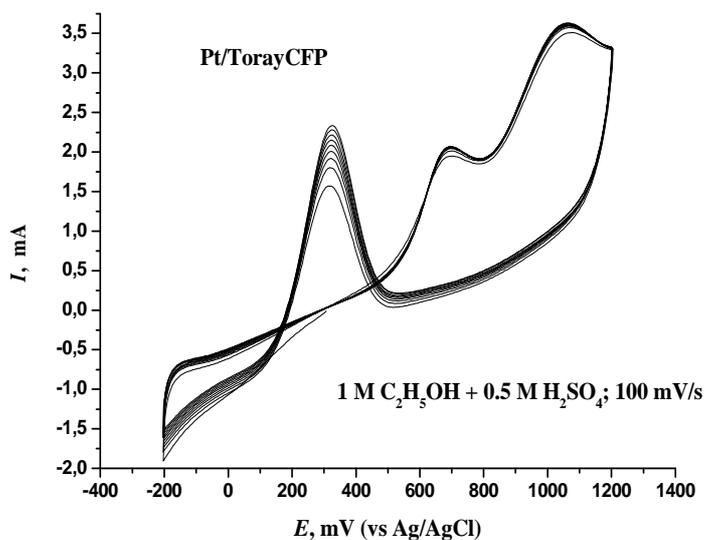


Рисунок 1 - Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов Pt/TorayCFP и Yb, Pt/TorayCFP в растворе 1M CH₃OH + 0,5M H₂SO₄



**Рисунок 2 - Циклические вольтамперограммы
электродкатализаторов Pt/TorayCFP и Yb, Pt/TorayCFP
в растворе 1M C₂H₅OH + 0,5M H₂SO₄**

Полученные электродкатализаторы проявляют активность в процессах окисления этанола и метанола. Электрохимическое окисление каждого из спиртов в сернокислом растворе на циклических вольтамперограммах проявляется в виде специфических пиков тока при изменении потенциала электрода как в анодном, так и в катодном направлениях. На анодной части вольтамперограммы имеется пик тока, обусловленный многостадийным процессом окисления метанола или этанола, включающем электрохимическую адсорбцию, разложение молекул

спирта и образование адсорбированных молекул оксида углерода CO_{ads} и их последующего удаления при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами $\text{OH}_{\text{адс}}$ с образованием ионов водорода и CO_2 . В растворе, содержащем этанол, наблюдается (рис. 2) два пика окисления при потенциалах около 700 и 1100 мВ. При последующей развертке потенциала в катодном направлении на вольтамперограмме появляется пик тока с максимумом при значении потенциала около 400 мВ, который обусловлен возобновлением процесса окисления метанола или этанола. Анализ вольтамперограмм, приведенных на рис. 1 и 2, позволяет заключить, что активность электрокатализаторов, определяемая значениями силы тока в пиках, в процессе окисления более сложных молекул этанола по сравнению с метанолом оказывается выше. Введение в каталитический слой иттербия в качестве активирующей добавки способствует существенному увеличению активности электрокатализатора в процессах окисления как этанола, так и метанола. Кроме того, при развертке потенциала в катодном направлении процесс окисления этанола на электрокатализаторе Yb, Pt/TorayCFR начинается примерно на 50 мВ раньше в сравнении с электрокатализатором Pt/TorayCFR (570 мВ против 520 мВ) и заканчивается позже (90 мВ против 120 мВ) (рис. 2). Это указывает на большую легкость протекания процесса восстановления поверхности катализатора с редкоземельным металлом после анодной поляризации и его более высокую активность.

Формирование активной поверхности ионно-ассистированным осаждением металлов осуществляется в вакуумных условиях в один – два приема, что выгодно отличается от традиционных многостадийных методов приготовления нанесенных катализаторов, основанных на пропитке носителя растворами соединений каждого из металлов, их восстановлении до металлического состояния, сушке и т. д. Осаждаемый металл вводится в формируемый слой на наноразмерном атомном уровне в неравновесных условиях обработки ускоренными ионами. Содержание платины в получаемых слоях толщиной, не превышающей 100 нм, менее $0,05 \text{ мг/см}^2$, в то время как в применяемых в настоящее время электрокатализаторах оно составляет $\sim 0,5\text{--}5 \text{ мг/см}^2$.

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

ЛИТЕРАТУРА

1 Pereira, L. G. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell / L. G. Pereira, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 54, No. 7. – P. 1992–1998.

Закревская Л.В. канд. техн. наук, доц.;
 Гавриленко А.А. магистрант; Дворников Р.М. магистрант;
 Соколова Е.В. магистрант; Любин П.А. магистрант
 (ВлГУ, Россия, г. Владимир)

ЛЕГКИЙ БЕТОН НА ОСНОВЕ ОБОЖЖЕННЫХ ОТХОДОВ ДОЛОМИТА И ПОРИСТОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ ИЗ МЕСТНЫХ ДИАТОМИТОВЫХ ПОРОД

Работа посвящена производству легкого бетона с использованием вспененного гранулированного заполнителя на основе диатомитовых пород, именуемого в дальнейшем «диапен».

Трепелы и диатомиты – осадочные породы, состоящие в основном из аморфного кремнезема SiO_2 . Средняя плотность трепела в зависимости от месторождения колеблется от 1200 до 2500 кг/м³.

Основной фазовый состав кремнистых пород представлен тремя минералами – опалом, кристобалитом и кварцем. Преобладающий минерал – опал, содержание которого составляет 56–98%. Во всех кремнистых породах присутствует кварц, содержание которого может изменяться от 5 до 35% [1].

Пористость диатомитовых пород составляет 50-70%, твердость 1–3, теплопроводность 0,17–0,23 Вт/(м·°С).

В работах [2] обобщены основные закономерности распределения кремнистых осадков и их связь с климатической зональностью.

В центральных районах Европейской части России располагаются многочисленные месторождения трепелов и опок с продуктивной толщиной от 16 до 27 м. [1]

Во Владимирской области кремнистые горные породы занимают большие территории, а запасы трепелов и опок достигают 20 млн.м³. В таблице 1 представлен химический состав трепелов Владимирской области.

Таблица 1 - Химический состав трепелов Владимирской области

Оксиды	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
%, по массе	73-89	3,8-5,6	0,3-5,3	0,5-2,5	0,4-1,9	0-1,6

Уже есть опыт производства строительных материалов на основе трепелов Владимирской области. Этот материал носил название «термолит», начал производиться в 70-е годы прошлого столетия и обладал хорошими теплоизоляционными свойствами.

Разрабатываемая технология производства гранул «диапена» заключается в следующем:

- Сырье размалывается до состояния порошка (процедура проста и малоэнергоёмка из-за пористости трепела).
- в полученный порошок добавляется щелочной компонент.
- затем перемешивается до состояния пластичной массы.
- далее по ленточному конвейеру смесь направляется на гранулирование: на прессах или дырчатых вальцах формируются сырцовые гранулы в виде цилиндров.
- готовые гранулы отправляются в специальные вращающиеся печи, окатываются и спекаются.

При термической обработке происходит и вспенивание гранул. Готовый материал охлаждается и складировается.

Полученные таким образом гранулы диапена были испытаны на прочность, результаты представлены в таблице.

Таблица 2 - Результаты испытаний на прочность гранул диапена

Фракции	Прочность, кгс/см ²
0,25 - 1 мм	70
1 - 2,5 мм	28

Себестоимость «диапена» почти в 2 раза ниже себестоимости керамзита за счет дешевизны сырья и более низкой температуры обжига.

«Диापен», как альтернатива традиционному керамзиту, может быть использован в технологии легких бетонов. Нами была предпринята попытка синтеза строительных композиционных материалов из портландцемента и диапена. Результаты представлены на рисунках 1, 2, 3.

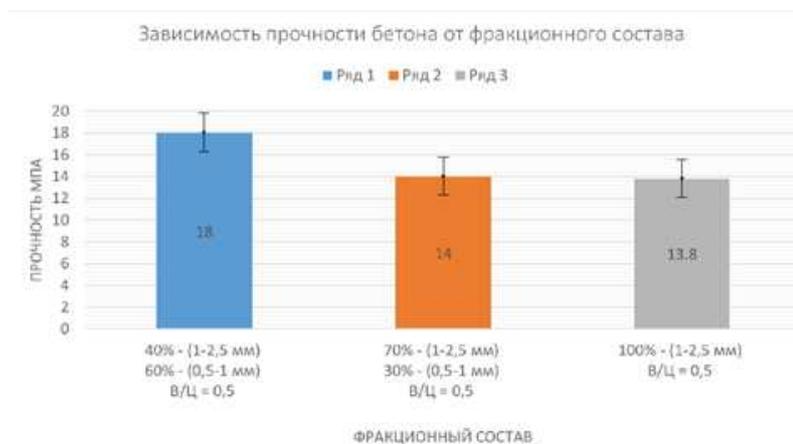


Рисунок 1 - Зависимость прочности бетона от фракционного состава



Рисунок 2 - Зависимость прочности бетона от водо-цементного отношения

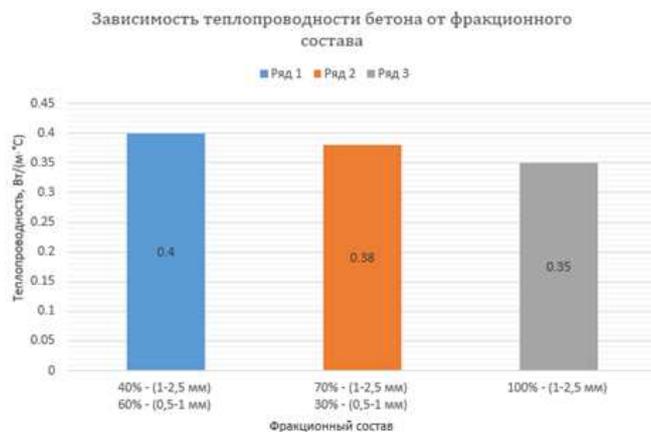


Рисунок 3 - Зависимость теплопроводности бетона от фракционного состава



Рисунок 4 - Образцы после ускоренного испытания на щелочно-силикатную реакцию

Основным недостатком таких композитов является потеря прочности в виду коррозии, вызванной щелочно-силикатной реакцией. Проблема изучена подробно в [3].

На рисунке 4 представлены результаты проведенных испытаний ускоренным методом (0.1г/моль/л NaOH, t=80C).

В целях исключения возможности возникновения подобных реакций мы избрали в качестве вяжущего цемент «Сореля», который в нашей лаборатории был синтезирован на основе обожженных отходов доломита. В настоящее время ведется работа по синтезу и изучению свойств легких

бетонов на основе трепельных пород и обожженных отходов доломита, которые исключают щелочно-силикатную реакцию.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Н. Баранова, С.Ф. Коренькова, Н.Г. Чумаченко, История освоения кремнистых пород, Журнал «Строительные материалы», ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2011. 72 с.

2. Лисицын А.П. Основные закономерности распределения кремнистых осадков и их связь с климатической зональностью. Геохимия кремнезема. М.: Наука, 1966. 424 с.

3. Попов, Максим Юрьевич. Легкий бетон на основе гранулированного пеностекла : диссертация ... кандидата технических наук : 05.23.05 / Попов Максим Юрьевич; [Место защиты: Иван. гос. политехн. ун-т]. - Владимир, 2015. - 167 с. : ил.

УДК 544.636/.638

Д.С. Харитонов^{1,2}, асп.; И.И. Курило¹, доц., канд. хим. наук;
И.М. Жарский¹, проф. канд. хим. наук

(¹БГТУ, г. Минск; Республика Беларусь;

² KTH Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеция)

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МАГНИЙ-КРЕМНИЕВЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ РАСТВОРИМЫМИ ВАНАДАТАМИ

Магний-кремниевые сплавы алюминия (серии АД в отечественной и АА6*** в зарубежной классификации) в настоящее время находят широкое применение главным образом как конструкционные материалы. При низком суммарном содержании магния и кремния эти сплавы можно использовать для производства сложных прессованных изделий с хорошей чистотой обработки поверхности: профилей для оконных рам и других архитектурных деталей различного назначения, радиаторов, корпусов лодок.

Несмотря на достаточно высокую коррозионную стойкость этих сплавов, в промышленной атмосфере они склонны к локальным видам коррозии и коррозии под напряжением [1]. До недавнего времени единственным универсальным ингибитором коррозии как черных, так и цветных металлов были хроматы. Однако их высокая токсичность и канцерогенные свойства обуславливают необходимость поиска новых эффективных ингибиторов коррозии, которые могли бы выступить в качестве альтернативы соединениям хрома (VI).

Целью данного исследования являлось изучение коррозионного поведения сплава АД31 в присутствии растворимых ванадатов для их

возможного использования в качестве ингибиторов коррозии магний-кремниевых сплавов алюминия.

Для исследований использовали предварительно разрезанные и отполированные образцы сплава алюминия марки АД31 с рабочей площадью 1 см^2 . Номинальный состав сплава по ГОСТ 4784–97, масс. %: Si – 0,20–0,60; Fe – 0,50; Cu – 0,10; Mn – 0,10; Mg – 0,45–0,90; Zn – 0,20; Ti – 0,15; Cr – 0,10; Al – баланс. Коррозионное поведение сплава АД31 изучали методом электрохимической импедансной спектроскопии в 0,05 М растворе NaCl без введения (фоновый электролит) и с введением ортованадата натрия в количестве 0,003 и 0,0003 моль/дм³ при рН 6. Снятие спектров импеданса проводили на потенциостате Autolab 302N, количество параллельных опытов – не менее трех. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с боковым креплением рабочего электрода, платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения.

Диаграммы Пурбе для ванадийсодержащих систем строили с применением программного обеспечения «Medusa» [2] (рисунок 1).

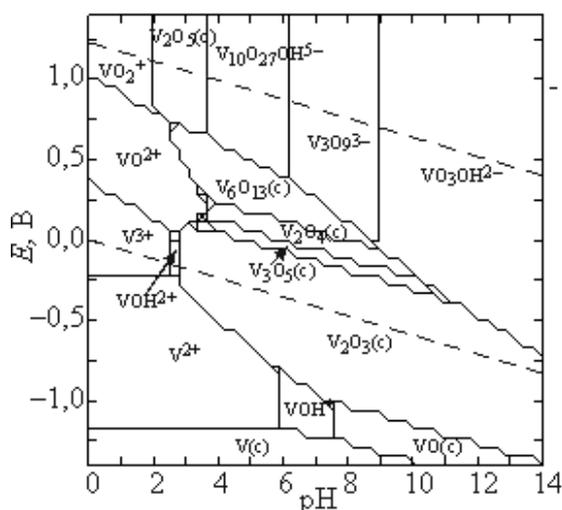


Рисунок 1 – Диаграмма Пурбе для соединений ванадия в растворе состава, моль/дм³: NaCl – 0,05; Na₃VO₄ – 0,003

В приготовленных растворах хлорида натрия, содержащих ортованадат натрия, значение рН составляет 11. Согласно диаграмме в этом растворе преимущественными формами существования ванадия(V) являются тетраэдрически координированные монованадат-ионы. При корректировке рН раствора до 6 монованадат-ионы полимеризуются до три- и тетраванадат-ионов, а затем – до гидратированных в различной степени октаэдрически координированных декаванадат-ионов. Это приводит к существенному изменению их ингибирующих свойств.

При pH 6 введение в фоновый электролит ортованадата натрия приводит к смещению бесточного потенциала ($-0,818$ В) в анодную область. С увеличением концентрации соединений ванадия от $0,0003$ до $0,003$ моль/л наблюдается рост потенциала от $-0,756$ В до $-0,722$ В. При этих значениях потенциала в исследуемых растворах в приэлектродном слое также возможно образование малорастворимых оксидов ванадия(III) (рис.1). Результаты импедансной спектроскопии поверхности образцов сплава АД31 после их выдерживания в исследуемых растворах с pH 6 представлены на рис. 2.

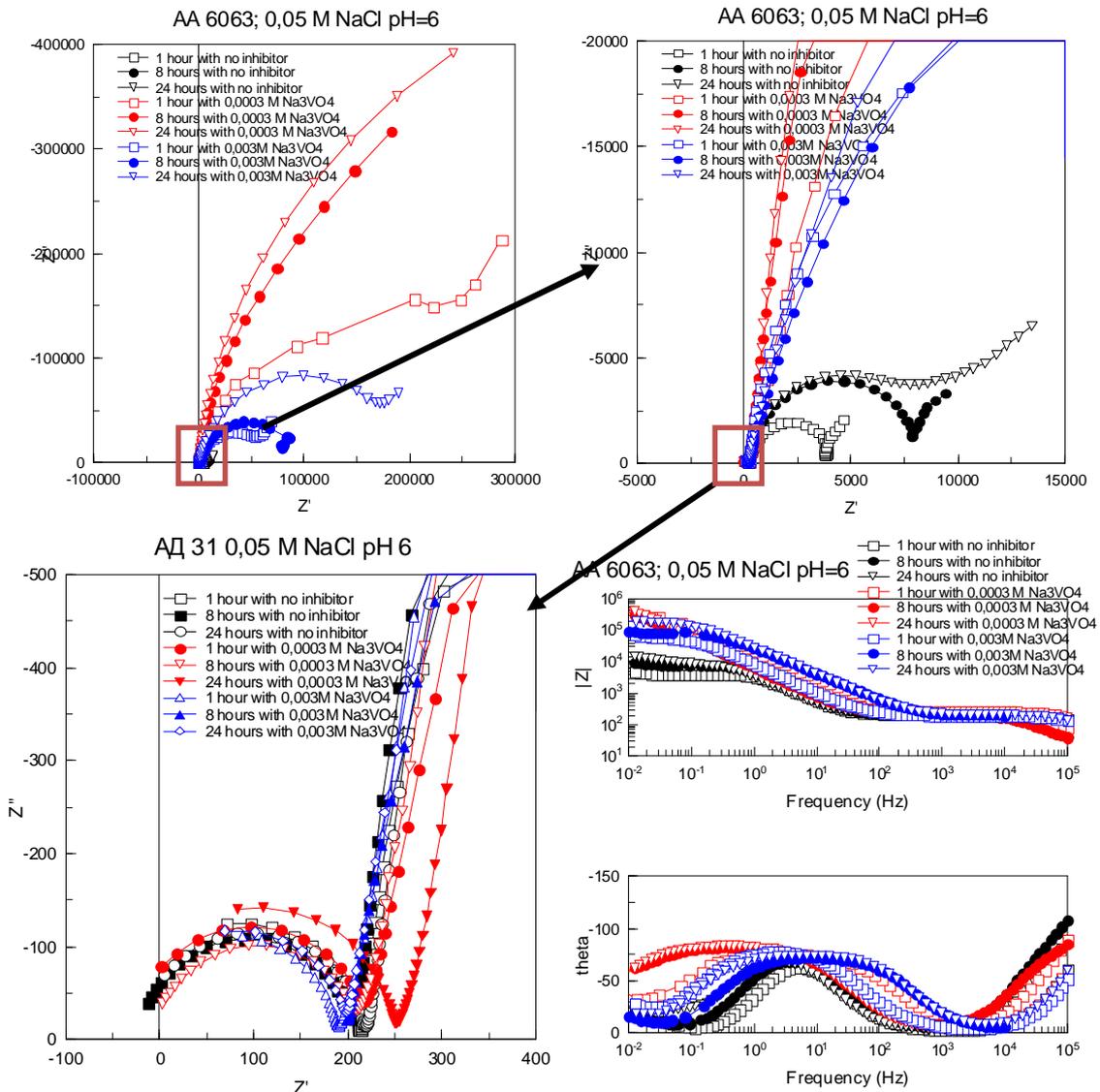


Рисунок 2 – Результаты импедансной спектроскопии сплава АД31 в виде диаграмм Найквиста и Бode после выдерживания в течение 1, 8 и 24 ч в 0,05 М растворах NaCl без и с добавкой Na_3VO_4 при pH 6

Анализ диаграмм Найквиста показал, что для образцов сплава, выдержанных в 0,05 М растворе NaCl в отсутствие ингибитора в

течение 1 ч, спектр импеданса имеет форму двух искаженных полуокружностей, что характерно для процессов с лимитирующей стадией переноса заряда. На полученном спектре можно выделить две временные константы, что указывает на присутствие на поверхности сплава неоднородной пористой оксидной пленки Al_2O_3 .

С увеличением времени выдержки образцов в растворе до 24 ч наблюдается увеличение доли активного растворения сплава (увеличение Рэндроловской части спектра) и появление прямого участка спектра под углом около 45° к оси абсцисс, что свидетельствует о диффузионном контроле процесса коррозии.

Анализ диаграмм Боде образцов сплава АД31, выдержанных в растворе NaCl, показывает (рис. 2), что в течение опыта не происходит изменения сопротивления коррозионной среды (участок высоких частот), при этом при увеличении продолжительности выдержки от 1 до 24 ч общее сопротивление поверхности сплава (участок низких частот) также практически не изменяется и составляет около 10^4 Ом/см², что согласуется с данными диаграмм.

Диаграммы Найквиста для образцов сплава АД31, выдержанных в 0,05 М растворе хлорида натрия с добавкой ортованадата натрия, имеют вид искаженных полуокружностей. Наличие двух временных констант указывает на формирование на поверхности образцов пористых пленок. Анализ диаграмм показывает, что при увеличении продолжительности выдержки образцов в ванадийсодержащем электролите наблюдается увеличение амплитуды спектра, что свидетельствует об ингибировании процесса коррозии сплава.

Анализ диаграмм Боде, показывает, что наименьшее общее сопротивление поверхности (около 10^5 Ом/см²) имеют образцы, выдержанные в растворах хлорида натрия, содержащих 0,03 моль/дм³ ортованадата натрия.

Результаты исследований позволяют сделать вывод, что растворимые ванадаты в количествах 0,003–0,0003 моль/дм³ можно использовать в качестве ингибитора коррозии магний-кремниевых сплавов алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ulig's Corrosion Handbook / R. W. Revie [et al.] ; edited by R. W. Revie. – 3rd ed. – Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. – 1285 p.
2. Puigdomenech I. Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software. www.kemi.kth.se/medusa/. KTH Royal Institute of Technology. 2004.

В.И. Коробов, доц., канд. хим. наук;
Л.В. Петренко, канд. хим. наук
(Днепропетровский национальный университет
им. Олесь Гончара, г. Днепр, Украина)

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ И КОРРОЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВОВ Zn-Fe, Zn-Ni

Электролитические покрытия из сплавов цинка обладают более высокими функциональными характеристиками, в том числе и антикоррозионными, по сравнению с чистыми цинковыми покрытиями [1]. Электролитические сплавы Zn-(Fe, Co, Ni) являются достойной заменой токсичным кадмиевым покрытиям, и они нашли применение в автомобильной, аэрокосмической, нефтяной, газовой и других отраслях промышленности [1].

Причины же более высокой коррозионной стойкости легированных цинковых покрытий до конца не выяснены. Одним из основных факторов, от которого зависят коррозионные свойства сплавов, является их фазовый состав.

Целью работы было изучение влияния химического и фазового состава сплавов Zn-Fe и Zn-Ni, электроосажденных из цинкатных электролитов, на их коррозионные свойства.

Покрытия из Zn, Zn-Fe и Zn-Ni получали из цинкатных электролитов, составы которых и режимы электролиза приведены в [2]. Сплавы Zn-Fe и Zn-Ni (1) электроосаждали из растворов, содержащих триэтаноламин, связывающий ионы железа и никеля в устойчивые в щелочной среде комплексы. Сплавы Zn-Ni (2) получали из электролитов, содержащих трилон Б и полиэтиленполиамин. Использование различных по лигандному составу электролитов позволило получить сплавы Zn-Ni, которые отличались между собой фазовым составом при одинаковом содержании компонентов.

Содержание Fe и Ni в сплавах определяли фотометрически [3]. Содержание металлов в сплавах приведено в атомных процентах. Рентгеноструктурные исследования проводили при помощи дифрактометра ДРОН-2 в CuK_α -излучении. Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием растрового электронного микроскопа РЕММА-102-02.

Токи коррозии покрытий определяли методом экстраполяции тафельских участков зависимостей $E-\lg(i)$ до стационарного потенциала. Кривые регистрировали в 3% растворе NaCl со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с.

Дифрактограммы гальванических покрытий из Zn и из сплавов Zn-Fe и Zn-Ni приведены на рис. 1. Согласно соответствующим дифрактограммам, сплав Zn-5,0% Ni состоит из механической смеси фазы чистого цинка и интерметаллической γ -фазы, а сплав Zn-17,5% Ni – только из γ -фазы.

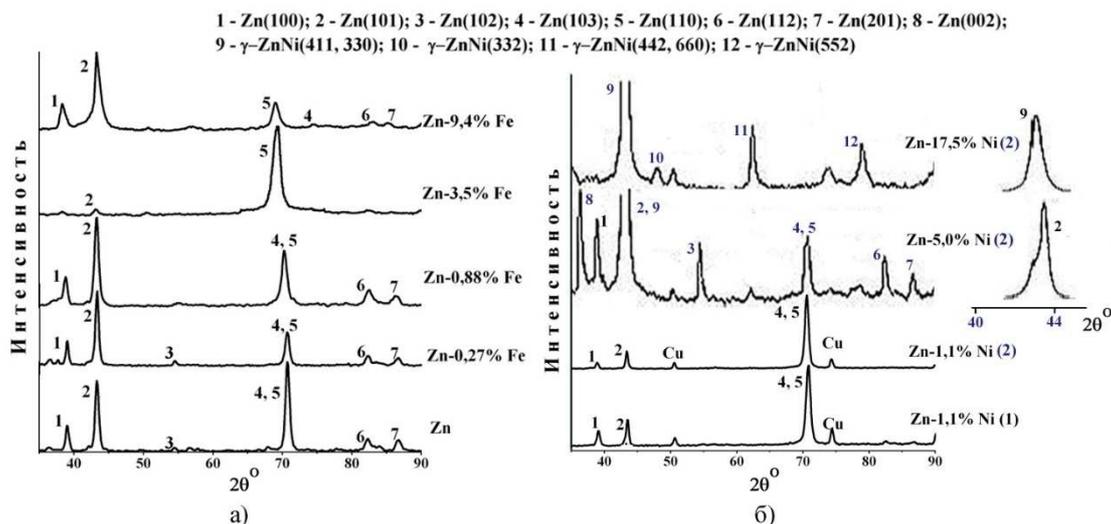


Рисунок 1 – Дифрактограммы электролитических покрытий из цинка (а) и сплавов Zn-Fe (а) и Zn-Ni (б)

На дифрактограммах Zn-Fe и Zn-1,1% Ni наблюдаются те же рефлексы, что и на дифрактограмме Zn. При этом параметры гексагональной решетки зависят от содержания компонентов в сплавах (табл. 1). Значения c/a , определенные для сплавов Zn-0,27% Fe и Zn-1,1% Ni (1), совпадают с величиной, которая характерна для чистого цинка, а для остальных изученных сплавов величина c/a оказались несколько меньшей. Последний факт свидетельствует о том, что в состав сплавов Zn-(0,88–9,4)% Fe и Zn-1,1% Ni (2) входят твердые растворы замещения на основе цинка. При этом в зависимости от количества валентных электронов на атом (электронной концентрации e/a) твердые растворы с гексагональной симметрией образуют три независимых фазы (η , ϵ и ζ) [4]. Фазовый состав сплавов, определенный исходя из детального анализа дифрактограмм, параметров кристаллической решетки и электронной концентрации сплавов, а также с привлечением данных линейной вольтамперометрии [5], представлен в таблице 1.

Подтверждением разного фазового состава сплавов Zn-1,1% Ni (1) и Zn-1,1% Ni (2) также служат данные электронно-микроскопического анализа, выполненного в режиме отраженных электронов. Яркость изображения в отраженных электронах является функцией среднего атомного номера области образца, облучаемой

электронным пучком. То есть в случае гомогенной фазы изображения образца в отраженных электронах будет однородным по яркости. Согласно полученным изображениям (рис. 2) электролитический сплав Zn-1,1% Ni (1) является гетерогенным, а сплав Zn-1,1% Ni (2) – гомогенным.

Таблица 1 – Параметры кристаллической решетки и фазовый состав цинковых покрытий

Состав покрытий	c/a	Фазовый состав
Zn	1,85	Zn
Zn-0,27% Fe	1,85	Zn + (железосодержащая фаза)↓
Zn-0,88% Fe	1,80	Zn + ε↓ + интерметаллид↓
Zn-3,5% Fe	1,72	Zn + ε + интерметаллид↓
Zn-9,4% Fe	1,66	ε
Zn-1,1% Ni (1)	1,85	Zn + никельсодержащая фаза↓
Zn-1,1% Ni (2)	1,81	η
Zn-5,0% Ni (2)	–	Zn + γ
Zn-17,5% Ni (2)	–	γ

↓ – содержание данной фазы незначительно

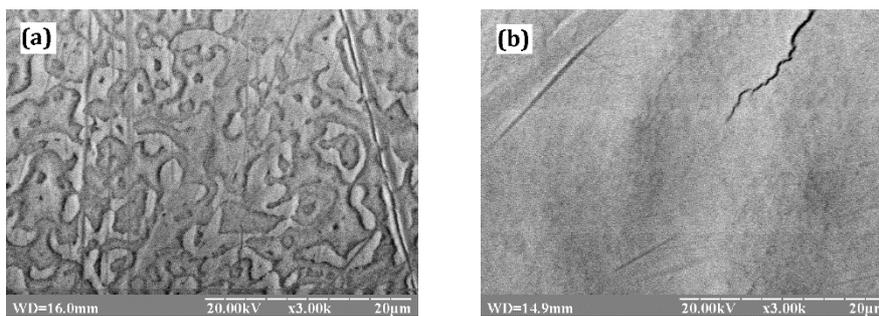


Рисунок 2 - Изображения покрытий, полученные на СЭМ в отраженных электронах. (a) – Zn-1,1% Ni (1); (b) – Zn-1,1% Ni (2)

Согласно с коррозионно-электрохимическими исследованиями покрытий, токи коррозии $i_{кор}$ зависят как от химического, так и от фазового состава (табл. 2). Так, с увеличением содержания легирующего компонента в цинковых покрытиях (при условии, что фазовый состав значительно не изменится) величина $i_{кор}$ уменьшается. Коррозионные свойства в большей мере, чем содержанием легирующей примеси, определяются их фазовым составом. Об этом свидетельствуют значения токов коррозии, найденные для сплавов с одинаковым содержанием никеля, но с разным фазовым составом, а также увеличение $i_{кор}$ при переходе от сплава Zn-1,1% Ni (2) к сплаву Zn-5,0% Ni (2).

Если проследить характер изменения $i_{кор}$ цинковых сплавов в зависимости от их фазового состава, то можно видеть, что гомогенные сплавы характеризуются более низкими токами коррозии, чем гетерогенные. При этом наиболее коррозионно устойчивым оказался сплав,

состоящий из гомогенной интерметаллических фазы. В случае электрокристаллизации гетерогенных сплавов со значительным содержанием фазы цинка, их коррозионная стойкость практически не отличается от коррозионной стойкости чистых цинковых покрытий.

Таблица 2 – Значения токов коррозии легированных цинковых покрытий

Покрытие	$i_{кор}, \mu A/cm^2$	Покрытие	$i_{кор}, \mu A/cm^2$
Zn	$8,5 \pm 0,8$	Zn-1,1% Ni (1)	$8,0 \pm 0,8$
Zn-0,27% Fe	$8,1 \pm 0,4$	Zn-1,1% Ni (2)	$6,5 \pm 0,5$
Zn-0,88% Fe	$8,2 \pm 0,5$	Zn-5,0% Ni (2)	$7,5 \pm 0,3$
Zn-3,5% Fe	$5,8 \pm 0,9$	Zn-17,5% Ni (2)	$2,5 \pm 0,4$
Zn-9,4% Fe	$4,5 \pm 0,8$		

Таким образом, коррозионные свойства сплавов цинка в большей степени, чем химическим составом определяются фазовым строением. При этом гомогенные сплавы характеризуются большей коррозионной стойкостью, чем гетерогенные. Среди изученных сплавов Zn-(0,27–9,4)% Fe и Zn-(1,1–17,5)% Ni, электроосажденных из цинкатных электролитов, наибольшей коррозионной стойкостью обладает гомогенный сплав, состоящий из интерметаллической γ -фазы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Feng, Z. Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath / Z. Feng, Q. Li, J. Zhang, P. Yang, H. Song, M. An // Surf. Coat. Technol. – 2015. – Vol. 270. – P. 47–56.
- 2 Петренко, Л. В. Кінетика анодного розчинення та пасивації легованих цинкових покриттів : дис. ... кандидата хім. наук / Петренко Л.В. – Днепропетровск, 2016. – 172 с.
- 3 Марченко, З. Фотометрическое определение / З. Марченко. – М. : Мир, 1971. – 482 с.
- 4 Баррет, Ч. С. Структура металлов. В двух частях / Ч. С. Баррет, Т. Б. Массальский. – М. : Metallurgy, 1984. – Ч. 1. – 686 с.
- 5 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.

Линючева О.В., д-р. техн. наук; Ущাপовский Д.Ю., асп.;
Бык М.В., канд. хим. наук; Цымбалюк А.С., студ.
(НТУУ «КПИ им. Игоря Сикорского», г. Киев)

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Гальванические декоративные медно-никелевые покрытия широко применяются во многих отраслях промышленности с целью защиты стальных деталей от коррозии. Особенное значение данные покрытия имеют при финишной обработке изделий мебельной фурнитуры. Однако в условиях тропического влажного климата при наличии паров органических кислот (особенно уксусной) коррозионная стойкость покрытий Cu / Ni является неудовлетворительной из-за активного коррозионного разрушения никелевого слоя.

Анализ литературных данных показал, что значительной коррозионной устойчивостью в парах уксусной кислоты обладают сплавы никеля с вольфрамом. Поэтому, электроосаждение никелевых покрытий легированных вольфрамом было взято за основу при разработке способа повышения коррозионной устойчивости данного рода покрытий.

Для коррозионных испытаний покрытия наносили на стальные образцы и детали мебельной фурнитуры. Электроосаждение медного подслоя осуществлялось из цианистого электролита. Блестящие никелевые покрытия осаждали из сульфатного электролита с добавлением: 3 – 5 г/дм³ сахараина; 0,6 мл/дм³ блескообразующей добавки Nitec TRSL; 3 мл/дм³ диспергатора Nitec Netzmittel M. Покрытия из никеля легированного вольфрамом осаждали из цитратно-аммиакатного электролита, при молярном соотношении основных компонентов $[Ni^{2+} : WO_4^{2-} : Cit^{3-} : NH_4^+] = [60 : 1 : 70 : 75]$; pH 6 – 8. Покрытия наносили в полупромышленной гальванической ванне барабанного типа и на подвеске при плотности тока 0,2 – 2 А/дм². После нанесения покрытий детали обрабатывались в консервационной композиции из смеси минеральных масел.

Коррозионную стойкость покрытий оценивали по результатам испытаний в стандартизированных камерах солевого (NSS-Test) и уксусно-солевого (AASS-Test) тумана согласно ISO 9227:2012, а также в камере с парами концентрированной уксусной кислоты. Испытания в парах концентрированной уксусной кислоты являются экспресс методом, позволяющим за несколько часов оценить коррозионную устойчивость гальванических покрытий к воздействию уксуснокислой среды, их осуществляли следующим образом. На дно эксикатора объ-

емом 6 дм³ наливали 100 см³ концентрированной уксусной кислоты. Детали (образцы) с покрытием устанавливали на полимерной подставке на высоте 10 см от зеркала кислоты. Во всех коррозионных испытаниях параллельно тестировались образцы с никелевыми и покрытиями из никеля легированного вольфрамом.

Ранее [1] было установлено, что блестящие никелевые покрытия, полученные из сульфатного раствора, уже после четырех часов экспозиции в камере с парами уксусной кислоты покрываются обильными продуктами коррозии никеля зеленого цвета.

Оптимизация состава цитратно-аммиачного электролита позволила получать блестящие покрытия с содержанием вольфрама 3 – 10 мас.%, по внешнему виду почти не отличающиеся от обычных никелевых, при выходе по току (Вт) 95 – 98 %. По результатам предварительных коррозионных испытаний в парах концентрированной уксусной кислоты, покрытия с указанным содержанием вольфрама почти не изменяют свой внешний вид после двух суток экспозиции.

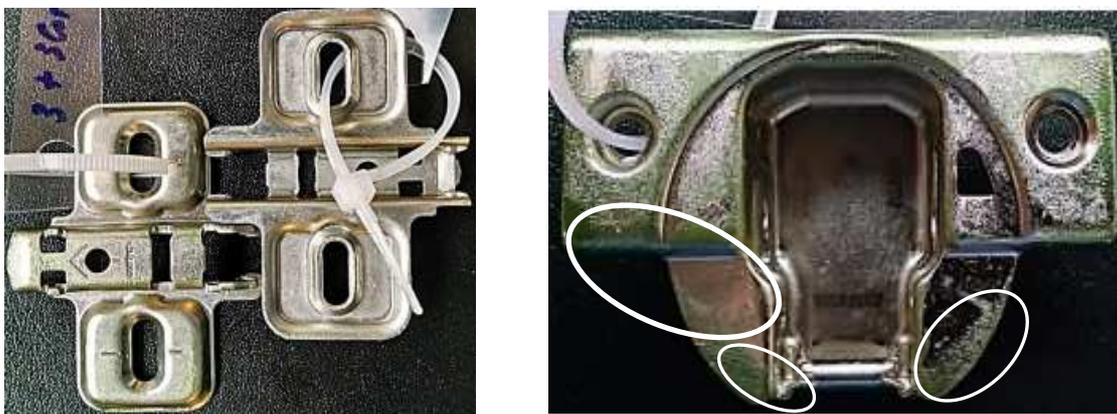
В ходе дальнейших исследований было установлено, что качественные хорошо сцепленные с основой покрытия Cu / Ni-W можно получить при толщине слоя Ni-W до 4 мкм. В то же время электроосаждение покрытия Ni-W непосредственно по стали или никелевому подслою позволяет получать более толстые (до 10 мкм) хорошо сцепленные с основой покрытия.

С целью повышения защитных свойств покрытий и экономии дорогостоящего вольфрама было предложено электроосаждение покрытия Cu / Ni / Ni-W с толщиной слоя Ni-W 1 – 2 мкм при толщине подслоя Ni 3 – 4 мкм. В качестве эталонных при коррозионных испытаниях использовались образцы с покрытием Cu / Ni с толщиной никелевого слоя 5 – 6 мкм. Во всех случаях толщина подслоя меди составляла 3 – 4 мкм.

Результаты испытаний образцов (деталей) с покрытиями в парах уксусной кислоты показали следующие. Детали с покрытием Cu / Ni / Ni-W после 96 часов экспозиции почти не изменяют свой внешний вид, следов коррозии, как покрытия, так и основы не обнаружено (рис.1. а). В то же время, на деталях с покрытием Cu / Ni уже через 4 – 6 часов появляются первые следы коррозии никеля, которые через 96 часов трансформируются в очаги коррозии в виде пятен зеленого цвета (рис.1. б).

Испытания в камере уксусно-солевого тумана AASS-Test показали удовлетворительную устойчивость покрытий Cu / Ni / Ni-W в течении 12 часов экспозиции, в то время как достаточным считается 6 часов. Никелевые покрытия при этом начинают интенсивно корроди-

ровать с появлением следов коррозии, как основы, так и покрытия через 4 – 6 часов. Высокую устойчивость покрытия Cu / Ni / Ni-W проявляют также к воздействию солевого тумана NSS-Test – стабильность покрытий наблюдается на протяжении 240 часов (норматив 120).



а) покрытие Cu / Ni / Ni-W; б) покрытие Cu / Ni с очагами коррозии никеля
Рисунок 1 - Стальные детали после 96 часов экспозиции в камере с парами концентрированной уксусной кислоты

Таким образом, электроосаждение дополнительного слоя Ni-W толщиной 1–2 мкм является эффективным способом повышения коррозионной стойкости медно-никелевых покрытий, как по отношению к воздействию паров уксусной кислоты, так и по отношению к условиям эксплуатации в тропическом влажном климате.

ЛИТЕРАТУРА

1. Линючева О.В., Донченко М.И., Ущатовский Д.Ю., Бык М.В., Редько Р.М. Защита стальных деталей от коррозии гальваническим покрытием из сплава Ni – W / Современные проблемы электрохимии: образование, наука, производство: сборник научных трудов. - Харьков: НТУ «ХПИ», 2015. - С. 247 - 248.

УДК 620. 197. 3

С.В. Фроленкова, канд. техн. наук; А. Березовская, студ.
(НТУУ «КПИ», г.Киев)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

В последнее время, всё больше востребованными становятся неметаллические защитные покрытия, образованные путём взаимодействия металла – основы с компонентами конвертирующего раствора. Такие конверсионные покрытия, не только надёжно защищают от

коррозии, а и позволяют улучшить ряд важных эксплуатационных характеристик.

В зависимости от условий проведения процесса, на поверхности металла могут быть сформированы конверсионные оксидные или солевые плёнки различной толщины и структуры, кристаллические или аморфные, сплошные или же пористые, бесцветные или окрашенные. Широкий спектр свойств полученных слоёв определяет разнообразие их использования. Такие покрытия широко используются во многих сферах производства для защиты изделий от коррозии, улучшения изоляционных свойств, повышения износостойкости, твёрдости и адгезии, создания основы под лакокрасочные покрытия.

Большинство защитных конверсионных покрытий (КП) получают путём продолжительного выдерживания в горячих концентрированных растворах, например, процессы оксидирования и фосфатирования.

Наиболее распространёнными КП, полученными из холодных растворов, являются хроматные плёнки. Хроматирование используют для формирования КП на меди, цинке, титане, алюминии и магнии, а также их сплавах.

Стойкость хроматных плёнок сильно зависит от температуры рабочих растворов: при высоких температурах плёнки становятся рыхлыми и пористыми. Но после сушки и выдержки в воздушной атмосфере механические и противокоррозионные характеристики плёнок улучшаются. В работе [1] доказано, что полученное на алюминии хроматное покрытие приобретает свои защитные свойства после старения на воздухе в течение трёх дней.

Одними из методов модификации процесса хроматирования, с целью получения плёнок с более высокими защитными свойствами, является нанесение хроматно – фосфатных или хроматно – полимерных покрытий [2]. Принцип получения последних базируется на введении в конвертирующий раствор высокомолекулярных веществ, которые формируют дополнительную полимерную плёнку поверх хроматной, тем самым обеспечивая увеличение её защитных свойств. Но высокая токсичность и экологическая небезопасность ионов хрома стимулирует поиск их замены.

Молибдаты являются одними из немногих безопасных неорганических ингибиторов, на основании которых разрабатываются новые конверсионные покрытия для защиты от коррозии цинка, железа и алюминий – магниевых сплавов. Такие КП – плёнки состоят из продуктов неполного восстановления молибдата, в частности диоксида молибдена, который и придаёт им чёрную окраску.

В [3] описан процесс пассивации цинка в растворе состава:

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ – 8 г/л NH_4Cl – 60 г/л H_3BO_3 – 20 г/л , главным недостатком которого является низкая продолжительность защитного действия конверсионного покрытия.

Защитные слои, полученные из растворов молибдата натрия, подкисленных серной и азотной кислотами, являются более тёмными, толстыми и имеют большее количество трещин, нежели слои сформированные в фосфорной кислоте. Повторное погружение на десять минут в 0,3М молибдатный раствор с добавлением фосфорной кислоты (рН 3), приводит к стремительному повышению коррозионной стойкости.

Всё чаще используют молибдаты и как добавки в растворах химического оксидирования алюминий – магниевых сплавов. Это позволяет получать КП стойкие к питтинговой коррозии в средах содержащих хлорид – ионы [4]

Коррозионными и электрохимическими методами изучена кинетика формирования КП на алюминий – магниевом сплаве в щелочных молибденсодержащих растворах (рН 12,8) и их защитные свойства в хлоридных растворах. Показано, что введение в конвертирующий раствор нитрата аммония ускоряет процесс образования покрытия на алюминиевом сплаве, но не влияет на его защитные свойства. Дополнительная обработка таких покрытий путём наполнения в горячей воде уменьшает их дефектность, что, в свою очередь, приводит к снижению скорости их коррозионного разрушения.

Добавка в исследуемые щелочные молибдатные растворы жидкого высокомолекулярного стекла позволяет получить модифицированные конверсионные покрытия, содержащие малорастворимые силикаты алюминия. Такие покрытия обладают высокими противокоррозионными свойствами и позволяют отказаться от операции наполнения пор [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Mao Dun. Iridescent chromate process with high corrosion resistance // Mao Dun. Electroplating and finishing. – 2005.- V. 24, № 10. P. 8 – 11.
2. С.К. Tan Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings./ Tan С.К., Blackwood D.J. // Corrosion science. – 2003. – V. 45, № 3. – P. 545 – 547.
3. Magalhaes A.A.O. Molybdatic conversion coatings on zinc surfaces. / A.A.O.Magalhaes, ICE Margara, OR. Matios.// J. Electroanalytical Chemistry.- 2004. - №2, с. 433-440.
4. Олейник С.В. Химическое оксидирование сплавов Al-Mg в молибдатсодержащих растворах/ С. В. Олейник, Е. М. Малыгина, Ю.

И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. - 2006. - № 3. - С. 38 - 41
5. Пат. 2006145192/02 RU, МПК C23C22/05. Способ получения защитного покрытия на изделиях из магниевых сплавов: Синявский В. С., Сергиевская А. Д., Соколовская Л. И.; ОАО «ВИЛС».- № 2334021; Заявл. 20.12.2006; Оpubл. 20.08.2008.

УДК 620.197

Воробьева В.И., ассист., канд. техн. наук;
Чигиринец Е.Э., проф., д-р техн. наук;
Фатеев Ю.Ф., доц., канд. хим. наук
(Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», г. Киев, Украина)
Скиба М.И. ассист., канд. техн. наук
(ГВУЗ «УХТУ», г. Днепр)

ИНГИБИРОВАНИЕ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ СИНЕРГЕТИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИЕЙ НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Летучие ингибиторы атмосферной коррозии (ЛИАК) находят широкое применение в практике защиты черных металлов преимущественно при транспортировке и хранении изделий и полуфабрикатов. Таких ингибиторов известно большое количество, однако многие из разработанных составов промышленно не выпускаются главным образом из-за отсутствия дешевого и доступного сырья. В этой связи рациональное использование промышленных отходов является одним из перспективных направлений при создании новых средств для противокоррозионной защиты. Так, на сегодняшний день авторами исследован широкий перечень различного растительного сырья и отходов переработки, экстракты которых тормозят коррозионные процессы на поверхности металлов в условиях атмосферной коррозии [1-3]. Было установлено, что растительное сырье вполне успешно может быть применено при разработке новых летучих ингибиторов коррозии как альтернатива ЛИАК на основе синтезированных органических соединений. Исследованиями [1-3] установлено, что пленка, формируемая на поверхности металла, выдержанного в парах спиртового экстракта отходов переработки рапса – шрота рапса, обеспечивает высокую, но не достаточную степень противокоррозионной защиты ($\approx 90\%$). В то же время анализ литературных данных свидетельствует, что перспективным направлением является разработка смесевых синергетических композиций ЛИАК на основе растительных экстрактов и синтетических N-, O- или S- содержащих соединений, обеспечивающих защиту, как черных, так и цветных металлов. Для разработки синергетических

смесей необходимо было установить химический состав растительно-го экстракта, проанализировать основные компоненты и подобрать соединения-синергисты.

Поэтому целью настоящей работы явилось разработка синергетической композиции летучего ингибитора атмосферной коррозии на основе экстракта шрота рапса (*семейства Brassicaceae*) и соединений класса кетонов и аминов, а также изучение механизма ее защитного действия.

Общую оценку эффективности противокоррозионной защиты осуществляли по скорости коррозии стали, а также по внешнему состоянию образцов в процессе и после испытаний в соответствии с требованиями ГОСТ 9.905 – 82 и ГОСТ 9.509-89. Компонентный состав летучих веществ экстракта шрота рапса исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на газовом хроматографе «*FINNIGAN FOCUS*» в качестве детектора с газовым хроматографом. Потенциостатические поляризационные кривые снимали на армированных в тефлон цилиндрических образцах ($S = 0,385 \text{ см}^2$) с помощью потенциостата ПИ – 50 – 1.

Согласно полученным данным хромато-масс-спектрального анализа в составе летучих соединений изопропанольного экстракта шрота рапса содержится 20 индивидуальных компонентов, присутствующих в количестве более 0,2 %, среди которых доминируют гликозиды (27 % от всех идентифицированных летучих соединений): сахароза, гуанозин, ксантозин; сиреневый альдегид (13,5 %), кетон – 3,5-диметоксиацетофенон (17,3 %), стероиды (β и γ -ситостерол, кампестерол и др.), а также насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты (27%), представленные пальмитиновой, олеиновой, линолевой и уксусной кислотами. Анализ литературных данных и компонентного состава экстракта указывает на то, что повышение его противокоррозионной эффективности возможно при дополнительном введении соединений класса аминов и кетонов.

В работе разработана композиция ЛВГЦ-2, обеспечивающая более высокую степень защиты металла от коррозии за счет проявления синергетического эффекта. Коэффициент торможения атмосферной коррозии смесью, определенный гравиметрическим методом, составляет 60,0 (табл. 1).

Анализ полученных результатов электрохимических исследований свидетельствует, что защитные пленки, сформированные из паровой фазы исследуемых летучих ингибирующих составов, на поверхности металла приводят к увеличению поляризации, как анодного, так и катодного парциальных коррозионных процессов. При этом сам ход кривых существенно не изменяется, что свидетельствует об отсутст-

вии влияния на механизм протекания катодных и анодных реакций (рис.1).

Таблица 1 - Результаты ускоренных испытаний Ст3, обработанной летучими ингибиторами (в течение 3 суток) в условиях периодической конденсации влаги в течение 21 суток

Ингибитор	K_m , г/(м ² ·час)	Z, %	Коэффициент торможения, γ
без ингибитора	3,63	-	-
экстракт шрота рапса	2,71	58,3	2,3
ЛВГЦ-2	0,20	98,3	60,0

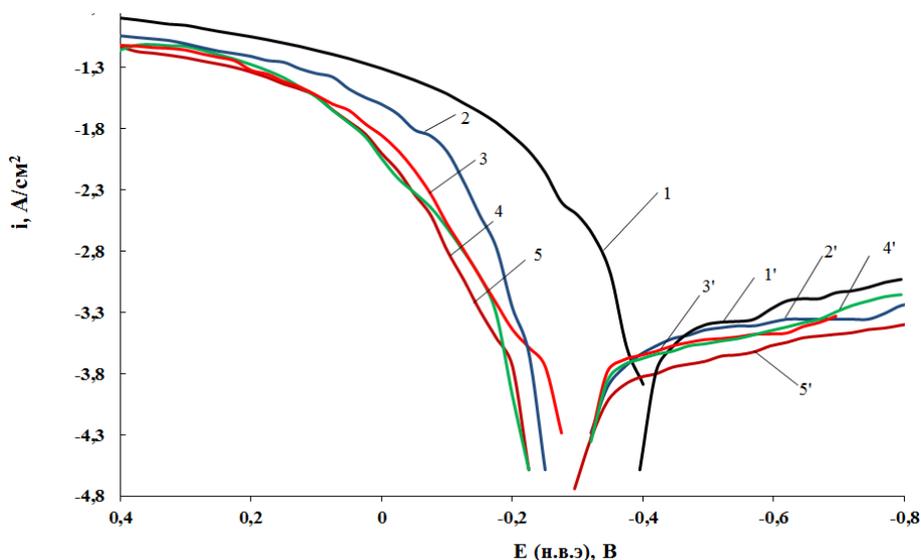
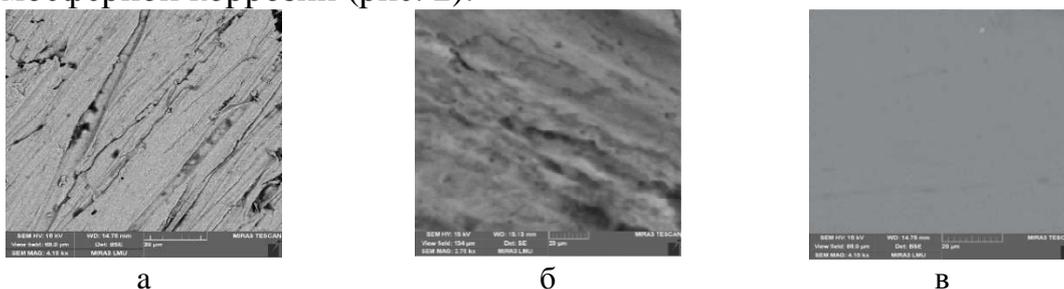


Рисунок 1 - Поляризационные анодные (1-5) и катодные (1'-5') кривые на стали в растворе 1н Na₂SO₄ без (1) и с пленкой, полученной экспонированием образцов в течение 3 суток в парах: амина (2), экстракта шрота рапса (3), кетона (4), ЛВГЦ-2 (5)

Адсорбционные пленки, формируемые из паровой фазы индивидуально, как амина, так и кетона, не приводят к значительному торможению коррозионных процессов. Амин, как известный ингибитор анодного типа, способствует некоторому торможению анодного растворения стали. Адсорбционная пленка из паров кетона на поверхности стального электрода абсолютно не тормозит процесс анодного растворения металла и незначительно влияет на катодную поляризационную кривую, что в целом практически не приводит к снижению скорости коррозии. Наличие сформированной пленки из паровой фазы композиционного состава ЛВГЦ-2 на поверхности металла приводит к существенной поляризации и торможению скорости коррозии электрода. Таким образом, при совместном использовании амина, кетона и компонентов растительного происхождения впервые было установлено не аддитивное (суммарное), а синергетическое повышение эффек-

тивности защиты металлов от атмосферной коррозии, что подтверждено также и сравнительным анализом рассчитанных коэффициентов торможения.

Рост эффективности ингибирования композиционным составом происходит, вероятно, за счет эффекта полимеризации слоя из адсорбированных на поверхности черных металлов молекул кетонов и аминов, что приводит к образованию труднорастворимых димеров и олигомеров, имеющих более плотную структуру и связь с поверхностью, что и обеспечивает высокую эффективность ингибирования процесса атмосферной коррозии (рис. 2).



а

б

в

а – механически подготовленной;

б – после обработки в паровой фазе экстракта шрота рапса;

в – после обработки ЛВГЦ-2

Рисунок 2 - Морфология поверхности образцов поверхности стали

Выводы

В результате проведенных исследований разработан композиционный летучий ингибитор на основе экстракта шрота рапса и соединений класса аминов и кетонов синергетического действия. Механизм защитного эффекта ингибитора состоит в формировании на поверхности металла полимеризационного адсорбционного слоя с высокими защитными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vorob'iova V.I. Mechanism of Formation of the Protective Films on Steel by Volatile Compounds of Rapeseed Cake / V.I. Vorob'iova, O.E. Chygyrynets, O.I. Vasylykevych // Materials Science. – 2015. Vol. 50, Is. 5. – Pp. 726 – 735.
2. Chygyrynets' O.E. Investigation of the Efficiency of Inhibitors of Atmospheric Corrosion / O.E. Chygyrynets', V.I. Vorobyova, G.Yu. Galchenko, I.G. Roslik // Metallurgical and Mining Industry. – 2012. Vol. 4, No. 2. – Pp. 100 – 106.
3. Chygyrynets' O.E. A study of rapeseed cake extract as eco-friendly vapor phase corrosion inhibitor / O.E. Chygyrynets', V.I. Vorobyova // Chemistry and Chemical Technology. – 2014. Vol. 8, – №. 2. – С. 235 – 242.

Воробьева В.И., ассист., канд. техн. наук;
Чигиринец Е.Э., проф., д-р. техн. наук;
Котляренко А. А., студ.; Чигиринец Э.А., студ.
(Национальный технический университет Украины «Киевский
политехнический институт им. Игоря Сикорского», г. Киев, Украина)

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ
ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛА
ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**

Для защиты от атмосферной коррозии применяются ингибиторы, в ряду которых особое место занимают летучие ингибиторы атмосферной коррозии стали (ЛИАК)[1]. К настоящему времени в качестве ЛИАК исследовано и рекомендовано несколько тысяч соединений, однако, большинство из них не соответствуют экономическим и технологическим требованиям. Таким образом, задача разработки новых летучих ингибиторов коррозии, остается по-прежнему актуальной. На основе исследований перечня растительных материалов авторами работы было установлено [1-2], что летучие экстрактивные соединения шрота рапса, шишек хмеля, травы полыни, скорлупы грецкого ореха обладают определенным уровнем противокоррозионных свойств. Поэтому растительное сырье может быть успешно применено при разработке новых летучих ингибиторов коррозии как альтернатива ЛИАК на основе синтезированных органических соединений.

Одним из видов растительного сырья, имеющего промышленное значение, являются отходы переработки плодово-ягодных культур, а именно отходы переработки винограда. После использования этой ягодной культуры вблизи перерабатывающих предприятий скапливается огромное количество отходов – семян, жмыха и гребней винограда. Однако способы переработки винограда используются редко и проблема переработки вторичного сырья, а именно жмыха винограда, является актуальным вопросом рационального использования природных ресурсов и важным направлением в создании безотходных технологий переработки винограда в Украине. В связи с этим целью работы явилось изучение противокоррозионных свойств экстракта жмыха винограда для получения летучих ингибиторов атмосферной коррозии стали.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний свидетельствуют, что исследуемый растительный экстракт обеспечивает достаточно высокую защиту стали при периодической конденсации влаги. Пленка, формируемая из парогазовой фазы экстракта жмыха винограда, обеспечивает степень защиты металла в условиях периодической конденсации влаги на уровне 70 - 75 %.

В работе изучено влияние исследуемого растительного экстракта на кинетику протекания анодных и катодных поляризационных кривых в 0,5 М растворе Na_2SO_4 после формирования защитной пленки на поверхности металла в течение 2 суток из паровой фазы ингибитора.

В условиях свободной коррозии, сформированная на поверхности металла из газовой фазы исследуемого экстракта жмыха винограда, пленка влияет преимущественно на анодный процесс растворения стали, сдвигая ее стационарный потенциал ($E_{ст}$) в более положительную сторону. При наложении поляризации на поверхности стали, обработанной летучим ингибитором в течение 2 суток, тормозится как катодный (коэффициент торможения при $E = -0,645$ В составляет 2,26), так и анодный коррозионный процессы (рис. 1).

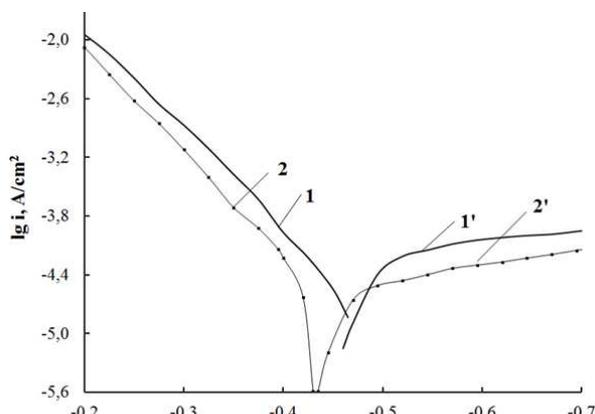


Рисунок 1 - Потенциостатические поляризационные анодные (1, 2) и катодные (1', 2') кривые Ст 3 в растворе 0,5 М Na_2SO_4 без (1) и с пленкой, полученной экспонированием образцов в течение 2 суток в парах летучего ингибитора (2)

Согласно полученным данным хромато-мас-спектрального анализа в составе соединений изопропанольного экстракта жмыха винограда содержится 31 индивидуальный компонент, присутствующий в количестве более 0,2 %. Основными компонентами экстракта являются спирты: гексан-2-ол (1,1%), бензиловый (1,0%) и фенилэтиловый спирты (1,3%); альдегиды (бензойный (2,6%), сиреневый (5,9%) и коричный альдегид (5,8%), 2-гексаналь (2,4%), Е-цитраль (1,9%).

В экстракте жмыха винограда содержится повышенное содержание терпеновых соединений: линалоола (14,1%), гераниола (9,9%), карвакрола (8,9%), камфена (1,4%) и нерола (15,9%). В минорном количестве (~по 1%) содержится сложных эфиров и гетероциклических соединений.

Изучение состава экстракта жмыха винограда свидетельствует, что большинство указанных соединений обладают способностью к ингибированию скорости атмосферной коррозии. Однако остается невыясненным, какие именно химически активные соединения экстрактивной части жмыха винограда вносят основной вклад в торможение коррозионных процессов, что и явилось целью настоящей работы.

Используя вычислительные методы квантовой химии, можно получить информацию на уровне электронного строения молекул и атомов, а также структурные и энергетические характеристики, позволяющие оценить степень взаимодействия с поверхностью металла. В качестве объекта исследования были рассмотрены терпеновые соединения – линалоол и нерол, а также альдегиды – коричный и бензойный. Квантово-химические расчеты параметров строения и волновой функции проводили по программе *HyperChem Version Professional Release 6.03*.

Значения энергии ВЗМО ($E_{ВЗМО}$) часто связывают со способностью молекулы отдавать электрон (т. е. выступать в качестве донора электронов), в то время как $E_{НСМО}$ указывает на способность молекулы принимать электрон. Поскольку в исследуемой системе взаимодействие происходит по донорно-акцепторному механизму, то высокие значения $E_{ВЗМО}$ указывают на повышенную склонность молекулы ингибитора к переносу электронов с негативно заряженных центров на вакантные d – орбитали металла (в нашем случае Fe). Поэтому более высокое значение энергии ВЗМО молекулы ингибитора свидетельствует о его повышенной адсорбционной способности (за счет влияния на процесс переноса заряда через адсорбированный слой) и, как следствие, более высокой ингибирующей эффективности. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты расчетов квантово-химических характеристик молекул соединений, входящих в состав изопропанольного экстракта жмыха винограда

Молекула	$E_{ВЗМО}$ (eV)	$E_{НСМО}$ (eV)	$\Delta E_{Н-В}$ (eV)	χ , (eV)	σ , (eV)	ΔN
Бензойный альдегид	-10,22	-0,56	9,66	5,39	0,207	0,16
Коричный альдегид	-9,40	-1,00	8,4	5,20	0,238	0,21
Нерол	-8,23	-0,28	7,97	4,25	0,251	0,34
Линалоол	-9,69	0,15	9,84	4,77	0,203	0,22

Примечание: $E_{ВЗМО}$ и $E_{НСМО}$ – энергии высшей занятой и низшей вакантной молекулярной орбитали, $\Delta E_{Н-В}$ – величина энергетического щели, χ - абсолютная электроотрицательность ($\chi = -[\epsilon_{(ВЗМО)} + \epsilon_{(НСМО)}] \cdot \frac{1}{2}$), σ – абсолютная жесткость ($\sigma = -[\epsilon_{(ВЗМО)} - \epsilon_{(НСМО)}]$), ΔN – степень переноса заряда

$$(\Delta N = \frac{\chi_A - \chi_B}{\sigma_A - \sigma_B})$$

Для рассмотренных молекул значения энергии ВЗМО уменьшаются в ряду: бензойный альдегид > коричный альдегид > линалоол > нерол.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения величин энергетического зазора исследуемых молекул. Известно, что низкие значения этой энергии молекулы ($\Delta E = E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$) свидетельствуют об уменьшении электронной стабильности и повышении реакционной способности (ингибирующей эффективности). Так, значения величин энергетического зазора для исследуемых молекул увеличиваются в ряду: нерол < коричный альдегид < бензойный альдегид < линалоол, указывая, что наименее устойчивые молекулы являются более сильными ингибиторами. Рассчитанные значения ΔN_{Fe} для исследованных объектов показывают, что максимальная степень переноса заряда у нерола (табл. 1).

Выводы

Таким образом, в работе показано, что экстракт жмыха винограда может быть использован в качестве летучего ингибитора атмосферной коррозии. Формируемая пленка из паров экстракта тормозит как катодную так и анодную реакции коррозии. Квантово-химическим расчетами показано, что наибольший вклад в торможение коррозионного процесса среди альдегидов и терпеновых соединений вносят коричный альдегид и нерол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chyhyrynets' O.E., Vorob'iova V.I. Anticorrosion Properties of the Extract of Rapeseed Oil Cake as a Volatile Inhibitor of the Atmospheric Corrosion of Steel // *Materials Science*. – 2013. – Vol. 49. – № 3. – P. 318–325.
2. Vorobyova V., Chygyrynets' O. Evaluation of various plant extracts as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel // *British Journal of Science, Education and Culture*. – 2014. – №. 2(6). – P. 43–49.

В.Г. Нефедов, проф, д-р техн. наук, зав. кафедрой ЭиПТ;
Д.А. Головки, доц., канд. хехн. наук; А.Г. Атапин
(УГХТУ, г. Днепропетровск)

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ ФЕРРАТОВ

Электрохимическим способом феррат железа получают транс-пассивным растворением железных анодов в растворах гидроксидов натрия или калия концентрацией от 8 до 16 моль/л [1,2]. Побочным анодным процессом является выделение кислорода, а катодным – выделение водорода. Образовавшиеся на электродах пузыри оказывают значительное влияние на энергетику и кинетику процесса электрохимического синтеза. Ранее процессы газовой выделении на электродах исследовались в водных растворах, концентрация которых не превышала 2 моль/л. Данных о размерах пузырей в концентрированных щелочных растворах в диапазоне плотностей тока от 10 до 100 мА/см² практически нет, что препятствует разработке новых технологий с уменьшенным расходом электроэнергии. Это определило интерес к данным исследованиям.

Методика экспериментов

Определение отрывных размеров кислородных и водородных пузырей при электролизе производилось в 8-16 М растворах гидроксидов натрия или калия методами дисперсионного микрофотоанализа. Съемка производилась через микроскоп МБС-9 цифровой фотокамерой Canon A570IS. В качестве катодного материала применялась сталь СтЗПС. Electrodes полировались при помощи алмазной пасты АСМ 1/0 НОМ с зерном до 1 мкм, на фетровых и замшевых дисках. После полировки электроды промывались этиловым спиртом, водой и раствором щелочи.

Размеры газовых пузырьков измерялись на позитивных отпечатках при 50-кратном увеличении при помощи шаблона с градацией размеров от 20 до 500 мкм и шагом 20 мкм. Набирался статистический ансамбль из 300-500 пузырей, и рассчитывались их средние диаметры (1)

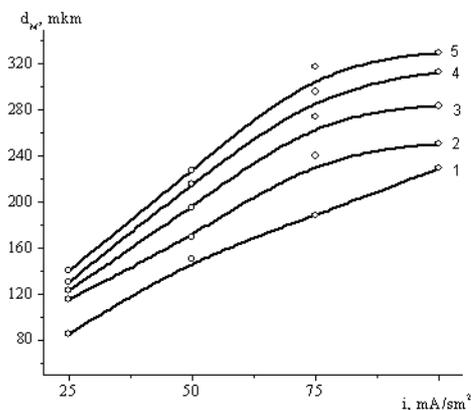
$$d_M = \frac{\sum(n_i d_i)}{N_{\Pi}}, \quad (1)$$

где: n_i - число пузырьков диаметром d_i ; N_{Π} - общее число пузырей в статистическом ансамбле.

Результаты экспериментов

При выделении газов при плотностях тока до 100 мА/см² форма кривых распределения представляет собой почти классические

гауссианы, что свидетельствует о действии только одного механизма отвода пузырей. Пример полученных зависимостей средних размеров кислородных пузырей, выделяющихся на никелевом электроде от плотности тока при разных концентрациях гидроксида натрия показана на рис. 1.



1–8 М; 2–10 М; 3–12 М;
4–14 М; 5–16 М.

Материал анода: СтЗпс.

Рисунок 1 - Зависимость средних диаметров пузырьков кислорода от плотности тока при различных концентрациях NaOH

При выделении кислорода в гидроксиде калия тенденция изменения диаметров пузырей от плотности тока и концентрации электролита сохранялась, хотя их размеры были значительно меньше.

При выделении водорода в растворах гидроксидов натрия и калия также наблюдается увеличение размеров пузырей с ростом плотности тока. При этом, размеры водородных пузырей, выделяющихся в растворах гидроксида натрия, примерно в два раза больше размеров пузырей, выделяющихся в растворах гидроксида калия при тех же плотностях тока.

Анализ факторов, влияющих на размеры пузырей

В условиях, близких к равновесию, размеры пузырей предложено определять по формуле Фритца, учитывающей поверхностное натяжение и величину краевого угла смачивания

$$d = 0,0208\Theta \sqrt{\frac{\sigma_{lg}}{g(\rho_l - \rho_g)}}, \quad (2)$$

где σ_{lg} – поверхностное натяжение раствора на границе с воздухом, ρ_l – плотность жидкости, ρ_g – плотность газа, Θ – краевой угол смачивания.

Из зависимости поверхностного натяжения и плотности растворов гидроксида натрия от концентрации, приведенной в табл.1. видно, что в указанном диапазоне и плотность, и поверхностное натяжение возрастают, примерно в 1,4 раза. То есть, диаметры пузырей по формуле (2) должны оставаться примерно одинаковыми. Более того, влияние плотности тока на размеры пузырей в формуле Фритца не учитывается.

**Таблица 1 - Плотность, поверхностное натяжение
и вязкость растворов NaOH и KOH**

Концентрация, М	2	8	10	12	14	16
ρ NaOH, г/см ³	1,078	1,271	1,325	1,374	1,419	1,461
σ NaOH, мН/м	76,5	88,5	92,5	96	101	108
η (NaOH), Па·с		$6,35 \cdot 10^{-3}$	$10,55 \cdot 10^{-3}$	$16,67 \cdot 10^{-3}$	$24,82 \cdot 10^{-3}$	$34,76 \cdot 10^{-3}$
η (KOH), Па·с		$2,55 \cdot 10^{-3}$	$3,58 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$8,23 \cdot 10^{-3}$	-

Проведенные нами расчеты на основании теории плоского зародыша [3,4] показали, что увеличение размеров пузырей при повышении плотности тока может происходить за счет увеличения диаметра основания пузыря.

Как отмечено выше, в растворах гидроксида калия размеры пузырей меньше, чем в гидроксиде натрия. Растворы одинаковых концентраций имеют примерно одинаковое поверхностное натяжение, но разную вязкость, (см. таблицу). Поэтому теория плоского зародыша была дополнена членами, позволяющими учесть изменение размеров основания образующегося пузыря при изменении вязкости раствора. Расчеты показали, что размеры пузырей должны меняться как $d = f(\sqrt{\eta})$. Зависимости размеров пузырей от корня квадратного из вязкости при одинаковых плотностях тока показаны на рис.2.

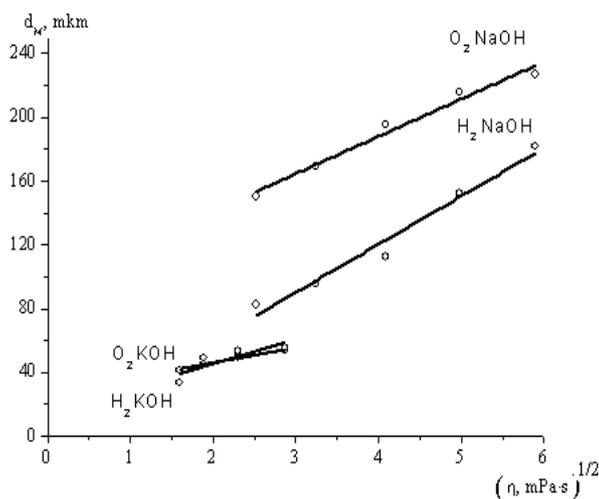


Рисунок 2 - Зависимость размеров кислородных и водородных пузырей, выделяющихся в растворах гидроксидов натрия и калия, от вязкости растворов.

Плотность тока при выделении газов -50 мА/см².

Материал электрода – СтЗпс

Из рисунка видно, что размеры пузырей в растворах гидроксидов натрия и калия значительно отличаются. Нарушение пропорциональности «размер пузыря-вязкость» при переходе от одного электролита к другому указывает на влияние не только его вязкости, но и природы.

При растворении газ занимает пустоты в довольно рыхлой структуре воды. Но эти, же пустоты могут занимать ионы электроли-

та. Ионы натрия – положительно гидратированы и встраиваются в структуру воды с минимальными искажениями. Ионы калия – отрицательно гидратированы. За пределами первичной оболочки собственная структура воды разрушается, освободившиеся молекулы воды занимают пустоты в структуре. Диффузия растворенных газов также происходит по пустотам в структуре воды. Если они заняты, то очень быстро создается локальное пересыщение приэлектродного слоя и образуется множество центров роста пузырей, и от электрода отводится большое количество мелких пузырей.

Выводы

- Экспериментально определены размеры кислородных и водородных пузырей, выделяющихся на стальных и никелевых электродах в растворах NaOH и KOH концентрацией от 8 до 16М.
- Расчеты по теории плоского зародыша показали, что увеличение размеров пузырей с ростом плотности тока и вязкости раствора можно объяснить увеличением диаметров их прикрепления к электроду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alsheyab M., Jiang Jia-Qia, Stanford C. On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review // J. of Environmental Management. – 2009. – Vol.90. – P.1350-1356.
2. Mácová Z., Bouzek K., Hives J., Sharma V.K., Terryn R.J., Baum J.C. Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI) // Electrochimica acta. – 2009. – vol. 54. – P. 2673–2683.
3. Нефедов В.Г. О механизме образования зародыша газового пузырька при электролизе воды // Электрохимия. – 1993. – Т. 26. – № 11. – С. 1378-1380.
4. Нефедов В.Г. Кинетика образования плоского зародыша газового пузырька // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № –10. – С. 815-818.

Дзязько Ю.С., Пономарева Л.М., Рождественская Л.М.
(Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины)

ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНИТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ИОНОВ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ СТОКОВ

Для интенсификации массопереноса в электродиализе межмембранное пространство заполняют катионитом, анионитом или их смесью [1]. Такой комбинированный процесс называется электродеионизацией и включает две основные стадии: ионный обмен и миграцию ионов в слое ионита. Для извлечения ионов цветных металлов из гальванических стоков целесообразно использование слабосшитых ионообменных смол: процесс с участием таких материалов осуществляется непрерывно [2]. Инкорпорирование в фазу ионита наночастиц неорганического ионита (гидрофосфата циркония, ГФЦ), которые видны на ТЭМ-изображении (рис. 1), предотвращает аккумуляцию органики, отравляющей ионит, а также повышает избирательность извлечения токсичных ионов, таких как Ni^{2+} и Cd^{2+} [3, 4].

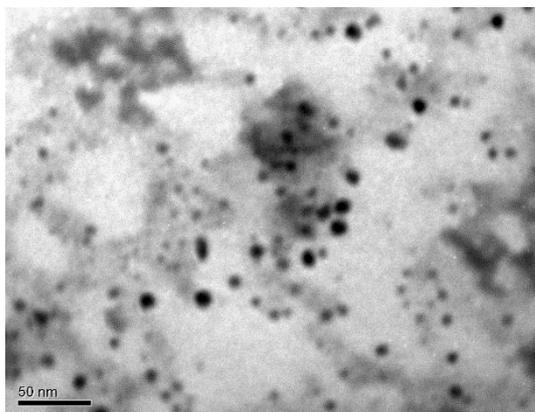


Рисунок 1 - ТЭМ-изображение частиц ГФЦ, инкорпорированных в слабосшитую катионообменную смолу *Dowex WX-2*.

Рассмотрим электродеионизационное извлечение ионов из раствора в случае, когда ионный обмен лимитируется диффузией в частицах. Извлечение осуществляется непрерывно, когда скорость миграции через ионит равна скорости ионного обмена [2]:

$$\frac{dn}{d\tau} = \frac{d\bar{n}}{d\tau}, \quad (1)$$

где n – количество катионов в единице объема, символ “ $\bar{}$ ” соответствует иониту, τ – время. Если $dn/d\tau < d\bar{n}/d\tau$, система функционирует как ионообменная колонка, обратное соотношение

возможно только в случае, когда ионит находится первоначально в замещенной форме.

Рассмотрим условия, при которых достигается равенство (1). Если лимитирующей стадией ионного обмена является диффузия в гидродинамически неподвижном слое раствора у поверхности частиц (внешнедиффузионный режим), это выражение можно записать в виде $N_m S_m = J \bar{S} n_c V$, где $V = S_m \bar{l}$, $\bar{S} = 4\pi(r + \delta)^2$, где N_m и S_m – поток частиц в мембране и ее площадь соответственно, \bar{S} – площадь поверхности фронта в частице ионита, J – поток ионов в частице, n – количество частиц в единице объема, V – объем отделения обессоливания, \bar{l} – толщина слоя, r – радиус частиц, δ – толщина приповерхностного слоя раствора. При низком содержании ионов в ионите, которое отвечает емкости до проскока, $J \approx \frac{D}{\delta} C$, где D и C – коэффициент диффузии и концентрация ионов в растворе соответственно.

Согласно уравнениям Нернста-Планка и Нернста-Эйнштейна :

$$N_m = \frac{RT \bar{D} \bar{C} \bar{E}}{z F \bar{l}}, \quad (2)$$

где \bar{D} – коэффициент диффузии, \bar{E} – падение напряжения [5]. С учетом (3), равенство (1) можно записать как :

$$\frac{z F \bar{E}}{RT \bar{l}} \bar{D} \bar{C} = 4\pi(r + \delta)^2 n_c \frac{D}{\delta} C \bar{l}, \quad (3)$$

Для ионообменных смол режим обмена идентифицируется по критерию Гельфериха: $Hel = 2 \frac{\bar{X} \bar{D} \delta}{z C D_{I,II} \bar{d}} (5 + 2T_{II}')$, где T_{II}' – коэффициент разделения ионов, \bar{X} – концентрация функциональных групп, \bar{d} – диаметр гранул. Внешнедиффузионному режиму обмена отвечает $Hel \gg 1$, а внутريدиффузионному – $Hel \ll 1$. Как следует из рис. 2, при внешнедиффузионном режиме ионного обмена перенос ионов осуществляется через ионит, а при внутريدиффузионном – через раствор (перенос через раствор идентифицируется при замене ионита на стеклянные частицы).

Электродеионизация предполагает, что поток ионов в слое ионита превышает поток через гидродинамически неподвижный слой раствора у поверхности мембраны, т.е. $\left(1 + \frac{z_{Cat}}{z_{An}}\right) \frac{D_{Cat}}{\delta} C_{Cat}$, при низком содержании ионов в ионите ($T_I^{lr} \ll 5$). Выразив величину \bar{D} через критерий Hel и подставив полученное выражение в формулу (2), получаем:

$$Hel > \frac{RT}{z^2 F} \left(1 + \frac{z_{Cat}}{z_{An}} \right) \frac{10\bar{X}}{d\bar{C}grad E}, \quad (4)$$

Для органо-неорганического ионита найдено, что $Hel \gg 1$ при обмене Ni^{2+} и Cd^{2+} , в условиях, когда емкость до проскока не достигается. Иными словами, при этом обмен осуществляется во внешнедиффузионном режиме.

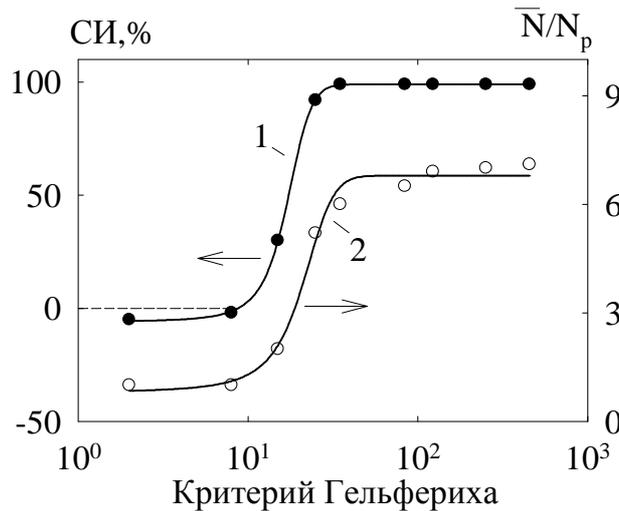


Рисунок 2 - Зависимости степени извлечения Ni^{2+} (1), соотношения потоков через ионит и раствор (2) от критерия Гельфериха. Использовали органо-неорганический ионит.

Таким образом, при выборе ионита для электродеионизации, критерием является высокая подвижность сорбированных ионов, определяющая внешнедиффузионный режим ионного обмена. Если скорость обмена лимитируется диффузией внутри частиц ионита, электродеионизация трансформируется в электродиализ: перенос ионов осуществляется через раствор. Электродеионизационное извлечение, обеспечивающее необходимую степень очистки раствора, возможно только при высоком напряжении. Кроме того, “размывание” фронта движения ионов в частицах под влиянием внешнего электрического поля снижает скорость обмена.

Органо-неорганический ионит обеспечивает практически полное извлечение токсичных ионов Ni^{2+} и Cd^{2+} из гальванических стоков, образующихся при промывке гальванических ванн (растворы содержат также ионы жесткости и органические примеси).

ЛИТЕРАТУРА

1. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes / Heiner Strathmann – Amsterdam : Elsevier, 2004. – 348 p. – (Membrane Science and Technology Series. V. 9.).

2. Дзязько Ю. С. Извлечение ионов Ni (II) из разбавленных растворов комбинированным методом ионного обмена и электродиализа / Ю. С. Дзязько, Л. М. Рождественская, А. В. Пальчик // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т.78, № 3. – С. 418–424.

3. Dzyazko Y.S. Electrodeionization of low-concentrated multi-component Ni²⁺-containing solutions using organic-inorganic ion-exchangers / Y.S. Dzyazko, L.N. Ponomaryova, L.M. Rozhdestvenskaya et al. // Desalination – 2014. – V. 342. – P. 52-60.

4. Dzyazko Yu.S. Composite ion-exchangers based on flexible resin containing zirconium hydrophosphate for electromembrane separation / Yu. S. Dzyazko, Y.M. Volkovich, L.N. Ponomaryova et al. // J. Nanosci. Technol. – 2016. – V. 2, N 1. – P. 43-49.

5. Helfferich F. Ion Exchange / Fridrich Helfferich. – New Vork, USA : Dover, 1995. – P. 250–322, 339–420.

УДК 661.343

Т.Н. Останина, И.И. Галиева, В.М. Рудой, И.В. Котельников
(ВГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург)

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПОРОШКОВ НИКЕЛЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Синтез новых и улучшение свойств известных материалов, используемых в качестве электродов для твердооксидных топливных элементов (SOFS), имеет большое значение. Одними из самых востребованных в настоящее время являются никелькерметы Ni/YSZ, при изготовлении которых используют порошок никеля. Несомненным достоинством электролитического метода получения металлических порошков является разветвленная форма дендритных частиц. Применение электролитических порошков позволит достичь удовлетворительной проводимости керамических образцов при меньшем содержании никеля по сравнению с частицами сферической формы.

Варьирование условий получения никелевого порошка на электроде: использование разбавленных растворов, увеличение тока, позволяет получить частицы размером 70-80 мкм. Однако при изготовлении композиционных материалов необходимы разветвленные частицы размером 2-3 мкм, что требует поиска новых методов и режимов получения порошков. Перспективным способом является диспергирование высокодисперсных частиц никеля на катоде, которое возможно в условиях высоких токов и интенсивного выделения газообразного водорода. При интенсивном выделении пузырьков газообразного водорода и плохой адгезии рыхлого осадка с электродом происходит механический отрыв частиц металла, диспергирование осадка [1].

Целью настоящей работы было исследование влияния состава электролита и материала катода на процесс диспергирования дендритных частиц никеля.

Рыхлые осадки никеля получали на титане и алюминии из электролитов, содержащих 0,05 моль/л NiSO_4 (электролит №1) и 0,05 моль/л NiCl_2 (электролит №2), а в качестве фона 0,62 моль/л NH_4Cl и 2,22 моль/л NaCl . Значение pH исходных растворов составляло 3,5-3,6.

Для изучения процесса диспергирования осадков никеля использовали установку, которая позволяла фиксировать процесс роста осадка на видеокамеру Sony DSR-200SE, проводить электрохимические измерения с помощью потенциостата Zive SP5 и осуществлять сбор газообразного водорода в бюретку, соединенную с воронкой, расположенной над рабочим электродом. Осадки никеля получали при постоянном токе (I), величина которого была выше предельного диффузионного тока (I_d) в $K_i = I/I_d$ раз ($K_i = 50$ и 100). Рабочие электроды штырькового типа были изготовлены из титановой ($d_0 = 3,0$ мм, $H = 10$ мм) и алюминиевой ($d_0 = 2,5$ мм, $H = 11$ мм) проволоки. В качестве вспомогательного электрода использовали ОРТА.

Анализ видеозаписи (рис. 1) позволил определить размер пузырьков водорода и оценить размер отрывающихся частиц никеля.

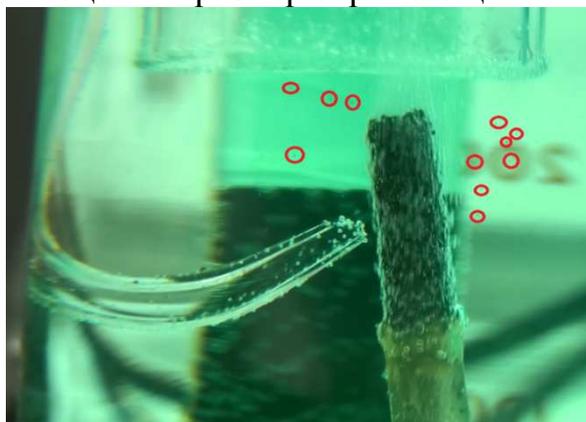


Рисунок 1 – Кадр видеозаписи процесса диспергирования никеля из сульфатного раствора.

Материал электрода – алюминий. Время электролиза 20 минут.

По объему выделившегося газа определяли выход по току водорода, а затем никеля. Используя закон Фарадея, рассчитывали массу осадка никеля (m_{Ni}). Для определения массы диспергированного металла (m_d) после окончания электролиза электролит фильтровали, осадок на фильтре промывали и сушили. Долю диспергированного металла рассчитывали как отношение: $\omega_d = m_d / m_{\text{Ni}}$.

Условиями повышения интенсивности процесса диспергирования является, во-первых формирование тонких хрупких дендритных

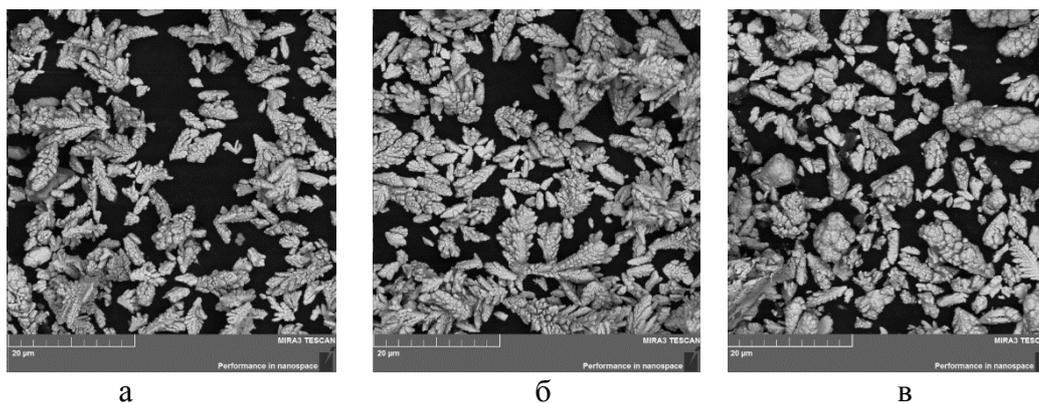
частиц никеля, плохо связанных с электродом, и, во-вторых, большое количество пузырьков водорода. В связи с этим электролиз проводили при высоких токах и на чужеродных подложках (алюминий и титан). Вследствие интенсивного выделения водорода наблюдали увеличение рН электролита у поверхности электрода вплоть до рН гидратообразования. Адсорбция труднорастворимых соединений на поверхности электрода способствовала снижению сил адгезии дендритных частиц никеля с подложкой.

Доля диспергированных частиц на титановом катоде увеличивается при повышении заданного тока, а также при переходе от электролита, содержащего сульфат никеля (№1) к электролиту с хлоридом никеля (№2) (таблица 1). Время диспергирования составило 30 минут и, практически, не зависело от состава раствора.

Влияние материала катода на процесс диспергирования никеля изучали в электролите, содержащем сульфат никеля (№1). При использовании катода из алюминия доля диспергированных частиц была выше, чем на титановом катоде (таблица 1)

Таблица 1 – Влияние состава электролита, коэффициента истощения и материала катода на выход по току водорода и параметры процесса диспергирования

Раствор	Катод	Ки	V_{H_2}	$\omega_d, \%$	Размер пузырьков водорода, мм
1	Ti	50	0,39	21,3	0,22
		100	0,52	34,3	0,20
2	Ti	50	0,36	24,4	0,30
		100	0,79	97,0	0,33
1	Al	50	0,22	27,7	0,03
		100	0,62	87,0	0,03



Электродит: а, в – 1; б – 2
Рисунок 1 – Диспергированные частицы никеля полученные на титановом (а,б) и алюминиевом (в) катодах при Ки= 100

Диспергированные частицы никеля, полученные на титановом катоде из исследованных электролитов, имеют форму вытянутых дендритов с близко расположенными ветвями (рис. 1, а и б). Размер частиц изменяется от 5 до 10 мкм, однако имеется фракция и более мелких частиц.

Частицы, полученные на алюминиевом катоде, имели более округлую и менее вытянутую форму, по сравнению с частицами, полученными на титановом электроде. При этом количество крупных частиц размером 20 мкм увеличилось.

Таким образом, частицы никеля размером 5-15 мкм могут быть получены диспергированием на титановом и алюминиевом катоде из исследованных электролитов. Для повышения эффективности процесса (увеличение доли диспергированных частиц в общей массе рыхлого осадка) необходимо использовать высокие токи ($K_i > 100$).

Проведенные исследования (частично) выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1 Т.Н. Останина, А.В. Патрушев, В.М. Рудой, А.В. Верещагина, В.С. Никитин, А.С. Фарленков Влияние состава электролита на электрокристаллизацию дендритных осадков цинка. Известия СПбГТИ (ТУ), 2015, № 27, С. 22-27.

УДК 628.16.087

А.В. Перфильева, вед. инж.; канд. техн. наук;
В.И. Ильин, вед. научн. сотр., канд. техн. наук;
В.А. Бродский, ст. науч. сотр., канд. хим. наук;
Р.В. Якушин, ст. преп., канд. техн. наук
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (Ш) В СОСТАВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

В практике очистки сточных вод гальванохимических производств крайне редко встречаются системы, содержащие ионы одного металла. Сточные воды зачастую обрабатываются в общем потоке и поэтому содержат как минимум ионы двух-трёх металлов, которые образуют малорастворимые соединения при различных значениях рН, в частности гидроксиды и гидратированные оксиды. При этом, значе-

ния минимальной растворимости индивидуальных соединений могут отличаться друг от друга на 2 – 3 единицы.

Таким образом, при разработке технологии электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений металлов из многокомпонентных систем выбор оптимальных условий является не простой, но важной задачей.

Предварительный эксперимент показал, что скорость процесса и остаточная концентрация при флотации смеси двух- и трехкомпонентных систем зависит, в первую очередь, от рН среды, соотношения компонентов, природы извлекаемых ионов и присутствия флокулянтов [1].

В связи с этим изучен процесс совместного удаления малорастворимых соединений хрома (III), железа (II), (III), никеля, меди в присутствии флокулянтов в составе двух и трехкомпонентных систем: Cr-Ni, Cr-Ni-Fe(II), Cr-Ni-Cu, иллюстрирующие различные случаи, имеющие место на практике при очистке сточных вод гальванического производства.

В таблице 1 представлены результаты исследований электрофлотационного извлечения хрома из многокомпонентных систем в отсутствие флокулянтов.

Таблица 1 - Основные результаты, полученные при исследовании процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III)

Дисперсная система		Показатели процесса	
		α , %	$\tau_{эф}$, МИН
1	$[\text{Cr}(\text{OH})_3]:[\text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}]=[1]:[2-10]$	65 – 80	12 – 15
2	$[\text{Cr}(\text{OH})_3]:[\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}]=[1]:[1-10]$	85 – 95	12 – 15

* В пересчёте на ион хрома (III)

Анализ данных таблица 1 показывает, что существуют дисперсные системы, требующие проведения дополнительных исследований, направленных на интенсификацию (сокращение продолжительности электрофлотационного процесса) и повышение степени извлечения малорастворимых соединений хрома, такие как Cr-Cu, Ni, Zn.

Исследовано влияние рН на процесс электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений никеля и флокулянта М-10. Результаты приведены в табл. 2. Условия проведения экспериментальных исследований: $[\text{Cr}^{3+}] = 20$ мг/л; $[\text{Ni}^{2+}] = 20$ мг/л; $i_{об} = 0,4$ А/л, $\tau_{эф} = 10$ мин; $[\Sigma\text{Me}^{3+}]:[\text{M-10}] = 1:[0,03]$.

Установлено, что для совместного электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III) и никеля (II) в

присутствии анионного флокулянта из дисперсной системы оптимальным является рН 9.

Таблица 2 - Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и никеля в присутствии анионного флокулянта из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II) в зависимости от рН среды

рН	Cr(III)		Ni(II)	
	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %	Остаточная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
6,0	19,5	2,5	12,5	37,4
7,0	4,7	76,5	4,4	78,1
8,0	19,5	2,5	11,6	41,9
9,0	0,01	99,9	0,01	99,9
10,0	19,5	2,5	11,1	44,6

В таблице 3 приведены показатели процесса в зависимости от времени обработки.

Таблица 3 - Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома и никеля в присутствии анионного флокулянта из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II) в зависимости от времени обработки

Время, мин	Cr(III)		Ni(II)	
	остаточная концентрация, мг/л	степень извлечения, %	остаточная концентрация, мг/л	степень извлечения, %
2	1,6	92,0	1,28	93,6
5	0,01	99,9	0,53	97,4
8	0,01	99,9	0,4	98,0
10	0,01	99,9	0,01	99,9

Анализ данных табл. 3 показывает, что уже за 5 минут электрофлотации достигается высокая степень извлечения малорастворимых соединений хрома (III), составляющая 99,9 %, при этом степень извлечения частиц малорастворимых соединений никеля (II) составляет 97,4 %.

Проведены исследования по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений никеля и железа и флокулянта при рН 9. Результаты экспериментов представлены в таблице 4.

Условия проведения экспериментов: $[Cr^{3+}] = 20$ мг/л; $[Ni^{2+}] = 20$ мг/л; $[Fe^{2+}] = 20$ мг/л; $i_{об} = 0,4$ А/л; $[\sum Me^{n+}]:[M-10] = 1:[0,03]$.

Как видно из данных таблицы 4 применение флокулянта позволяет достигать высоких степеней извлечения ($\alpha=99,2-99,9$ %) за 3 минуты электрофлотации.

Таблица 4 - Влияние анионного флокулянта на показатели электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II)–Fe(II)

Флокулянт	Cr(III)		Ni(II)		Fe(II)	
	остаточная концентрация, мг/л	степень извлечения, %	остаточная концентрация, мг/л	степень извлечения, %	остаточная концентрация, мг/л	степень извлечения, %
отсутствует $\tau_{эф} = 10$ мин	19,0	5,0	19,1	4,5	14,1	6,0
присутствует $\tau_{эф} = 3$ мин	0,01	99,9	0,16	99,2	0,01	99,9

Проведены исследования по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома в присутствии малорастворимых соединений никеля и меди и флокулянта при рН 9 в зависимости от времени обработки. Результаты экспериментов представлены в табл. 5.

Таблица 5 - Показатели процесса электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома в присутствии флокулянта из дисперсной системы Cr(III)–Ni(II)– Cu(II) в зависимости от времени обработки

Время, мин	Cr(III)		Cu(II)		Ni(II)	
	остаточная концентрация, мг/л	степень извлечения, %	остаточная концентрация, мг/л	степень извлечения, %	остаточная концентрация, мг/л	степень извлечения, %
2	1,2	94,0	0,66	96,7	0,8	96,0
5	0,6	97,0	0,2	99,0	0,27	98,7
8	0,01	99,9	0,2	99,0	0,22	99,0
10	0,01	99,9	0,2	99,0	0,1	99,5

Условия проведения экспериментов: $[Cr^{3+}] = 20$ мг/л; $[Ni^{2+}] = 20$ мг/л; $[Cu^{2+}] = 20$ мг/л; $i_{об} = 0,4$ А/л; $[\sum Me^{n+}]:[M-10] = 1:[0,03]$.

Установлено, что максимальные степени извлечения малорастворимых соединений металлов ($\alpha = 99,0–99,9$ %) достигаются за 8 минут электрофлотации.

На рис. 1 представлены обобщающие данные по электрофлотационному извлечению малорастворимых соединений хрома из 3-х компонентных систем.

Таким образом, определены оптимальные условия электрофлотационного процесса извлечения частиц малорастворимых соединений хрома (III) в составе многокомпонентных систем, при которых степень извлечения частиц повышается с 4,5–65 до 98–99 %, а продолжительность процесса сокращается с 12–15 до 3–8 мин, производительность процесса увеличивается 2–3 раза.

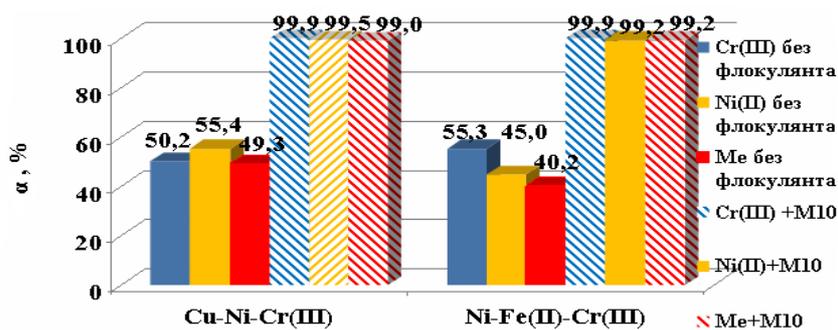


Рисунок 1 - Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома из 3-х компонентных систем

Достигнутые значения остаточных концентраций ионов ниже допустимых значений ПДК культурно-бытового водопользования [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.577.21.0174 от 27 октября 2015 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0174.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий / Под ред. В.А. Колесникова. // М., Химия, 2007, 304 с.
2. Гусева Т.В., Молчанова Я.П., Заика Е.А. и др. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы. М.: Эколайн, 2000. 87 с.

УДК 537.52:661.7

Р.В. Якушин, ст. преп., канд. техн. наук;
 В.А. Колесников, проф., д-р техн. наук;
 В.А. Бродский, ст. научн. сотр., канд. хим. наук;
 А.В. Чистолинов, инж.; А.В. Перфильева, инж., канд. техн. наук
 (РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ВОЗДЕЙСТВИЕМ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

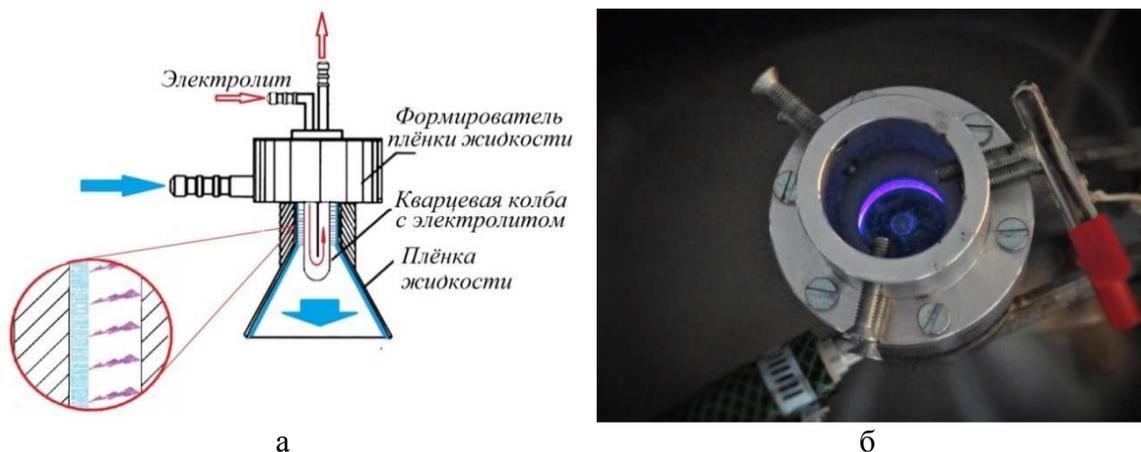
Присутствие органических соединений в сточных водах промышленных производств оказывает негативное влияние на тонкий баланс экосистем водоемов, принимающих стоки. К наиболее вредоносным веществам стоит отнести соединения ароматического ряда, окисление которых крайне затруднено в естественных условиях.

На смену традиционным методам водоочистки все чаще приходят современные высокоэффективные окислительные технологии, основанные на применении безреагентных методов, в которых отсутствует введение в воду химических реактивов. К безреагентным относят методы воздействия на системы высокоэнергетическими внешними полями (ультрафиолетовое и ультразвуковое излучения, электрическое поле и пр.).

В данной работе рассматривается метод обработки жидкости барьерным разрядом, заключающийся в возбуждении электрического разряда с заданными параметрами непосредственно на границе газовой фазы вблизи поверхности жидкости.

Как известно, подобное техническое решение позволяет совместить производство активных частиц (пероксида водорода (H_2O_2), атомарного кислорода (O), гидроксил-радикала ($HO\cdot$), гидропероксид-радикала ($HO_2\cdot$), озона (O_3), а также O_2^- и O^-), и введение их непосредственно в обрабатываемый раствор без необходимости применения химически опасных окислителей. В результате последующих превращений происходит деструкция органических веществ вплоть до их полной минерализации или до форм, подверженных биodeградации [1, 2].

Эффективность окисления органических веществ оценивали по изменению показателя химического потребления кислорода (ХПК) в водных средах с использованием анализатора жидкости "Эксперт-001".



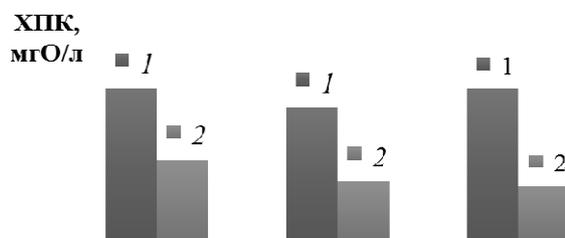
а - схема устройства; б - фотография

Рисунок 1 - Реактор обработки жидкости барьерным разрядом.

Эксперимент проводился на лабораторной установке электро-разрядной обработки воды производительностью $0,6 \text{ м}^3/\text{ч}$ с использованием реактора обработки жидкости барьерным разрядом и источником тока (6 кВ, 0,1 А, 45 кГц) (рис. 1) [3].

В результате проведения обработки барьерным разрядом модельных растворов, содержащих органические соединения (фенол, гидрохинон, бензофенон), показано, что каждый последующий цикл обработки влечет за собой снижение значения показателя ХПК растворов.

На рисунке 2 приведены крайние значения показателя ХПК модельных растворов ароматических веществ после 10 циклов обработки барьерным разрядом. Так, для раствора фенола значение показателя ХПК снизилось с исходного 1200 мг О/л до 650 мг О/л. Степень устойчивости к окислению в барьерном разряде исследуемых ароматических соединений снижается в ряду: фенол – бензофенон – гидрохинон. Кроме того, зарегистрировано снижение водородного показателя обрабатываемых растворов, что свидетельствует об образовании промежуточных продуктов неполного окисления, в том числе карбоновых кислот.



1 – без разряда (контроль); 2 – барьерным разрядом

Рисунок 2 - Показатель ХПК растворов фенола, гидрохинона и бензофенона за 10 циклов обработки

По результатам исследования можно заключить, что обработка сточной воды барьерным разрядом с целью ее доочистки от загрязнителей органической природы способствует интенсификации окислительно-восстановительных и массообменных процессов, что позволяет добиться снижения значения показателя ХПК. Очевидно, что развитие данного направления не лишено перспектив, однако требует проведения тщательной оптимизации конструкции реактора и параметров энергопотребления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.574.21.0110 от 20 октября 2014 г., уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0110.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bobkova, E.S. Mechanism of phenol degradation processes induced by direct-current atmospheric-pressure discharge in air / E.S. Bobkova, A.V. Sungurova, V.V. Rybkin // High Energy Chemistry. 2013. V. 47. №4. P.198-200.

2. Yakushin, R.V. Degradation of organic substances in aqueous solutions under the action of pulsed high-voltage discharges / R.V. Yakushin, V.A. Kolesnikov, V.A. Brodskiy, E.N. Ofitserov, A.V. Chistolinov // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. No. 8. P. 1338–1342.

3. Якушин, Р.В. Устройство обработки жидкостей барьерным разрядом / Р.В. Якушин, В.А. Колесников, В.А. Бродский, А.В. Чистолитов // Патент Российской Федерации № 161968. Решение о выдаче: 18.03.2016 г. Заявка подана 22.09.2015 г.

УДК 541.13

В.Ф. Варгалюк, проф., д-р хим. наук;
В.А. Полонский, доц., канд. хим. наук;
Н.В. Стец, доц., канд. хим. наук

(Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, г. Днепр)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Отработанные катализаторы являются важным источником получения таких драгоценных металлов (ДМ), как платина, палладий, родий. Катализаторы представляют собой пористые керамические гранулы, основа которых состоит из оксида алюминия, силикатов или алюмосиликатов. В процессе изготовления основа пропитывается растворами, содержащими ДМ, сушится и обрабатывается водородом для образования металла. В зависимости от вида материала основы и его пористости распределение ДМ на носителе может быть различным: поверхностным или объемным.

Приемлемым для практического использования может считаться такой электрохимический способ переработки катализаторов, который обеспечит степень извлечения ДМ не ниже 95 % от их исходного содержания. Эта задача должна решаться путем исследования и выбора наиболее оптимальных параметров, которые могут влиять на степень извлечения ДМ из катализаторов: конструкции электролизера, материала применяемых электродов, ионного состава раствора, температурного и токового режимов.

Отработанный катализатор АП-64, использованный в исследованиях, содержал 0,573 % платины, причем ее распределение в объеме гранул было неравномерным. По химическому составу основа гранул представляет собой γ -модификацию Al_2O_3 . Эта форма является низкотемпературной, сравнительно активной и нестойкой в кислой среде. Для стабилизации гранул нами был применен обжиг катализатора при температуре 1220° С в течении 3–5 мин., в результате которого про-

ходила перекристаллизация Al_2O_3 с образованием устойчивой и кислотостойкой α -формы оксида алюминия.

Анализ литературных данных [1–2] и результатов ранее проведенных нами исследований [3] показывает, что только при наличии сильных окислителей (таких как NOCl , Cl_2 и др.) возможен перевод ДМ в раствор. Таким образом, при проектировании электролизера основное внимание мы уделили процессу генерации на аноде активного хлора и оптимизации условий его подвода к поверхности платины, находящейся в порах носителя.

Следует отметить, что при электролизе растворов HCl на аноде возможно образование как хлора, так и кислорода. Полезной является реакция образования активного хлора, необходимого для растворения ДМ. В качестве анодного материала нами был выбран графит, на котором перенапряжение выделения хлора гораздо ниже, чем кислорода. Этот материал также легко обрабатывается механически и устойчив при высоких температурах и токовых нагрузках.

На катоде происходят процессы выделения водорода и восстановления ионов ДМ. В качестве катодного материала мы выбрали титан, перенапряжение выделения водорода на котором большое, в то время как перенапряжение выделения платины незначительно.

С целью создания оптимальной конструкции электролизера были проведены исследования в ячейках различного вида. В результате был сконструирован и изготовлен электролизер с вертикальным расположением электродов. В нем кольцевой титановый катод в чехле из хлориновой ткани был одет на пластиковый цилиндр с донным перфорированным графитовым анодом. В цилиндр поверх анода засыпались прокаленные гранулы. Катодная плотность тока составляла $0,4 \text{ А/дм}^2$, анодная – $2,0 \text{ А/дм}^2$. Как показали эксперименты, такие плотности тока вполне достаточны для интенсивного проведения анодного процесса и позволяют получать качественный осадок платины на катоде.

При низких объемных плотностях тока концентрация ионов платины в растворе небольшая и на катоде образуется рыхлый порошкообразный осадок. Поэтому необходимо поддерживать объемную плотность тока на уровне $0,5\text{--}1,0 \text{ А/л}$. Это способствует более интенсивной прокачке раствора через насыпной объем катализатора, что, в свою очередь, позволяет отказаться от механического перемешивания.

Протекающие при электролизе процессы можно представить следующим образом: выделяющийся на графитовом аноде хлор, проходя через слой катализатора, находящегося в растворе соляной кислоты, окисляет платину, переводя ее в комплексные анионы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

и $[PtCl_6]^{2-}$. Перемещаясь с потоком раствора к верхней части электролизера, эти ионы попадают в катодную зону, где происходит их восстановление выделяющимся водородом до атомов металла с последующей кристаллизацией на катоде. Далее электролит опускается вниз и через перфорации анода попадает в камеру засыпки катализатора, где процесс повторяется. Очень важным является обеспечение оптимальной скорости циркуляции раствора, при которой растворение платины из катализатора и ее осаждение на катоде пройдут наиболее полно. Электролиз проводился в растворе 4М HCl при 80⁰С на протяжении суток. В процессе электролиза разрушения керамической основы гранул не наблюдалось. В результате электролиза на катоде получен компактный осадок металла, содержащий 94,1% платины. Остаточное содержание платины определено атомно-адсорбционным методом, оно составило в гранулах 0,0036%, в растворе – 0,0013%. Анализы выполнялись по общепринятым методикам [4].

С целью определения возможности многократного использования электролита в процессе его длительной эксплуатации было проведено десять циклов электролиза в одном и том же растворе со свежими порциями катализатора. После каждого цикла электролиза отбирались пробы раствора и гранул для определения содержания платины. В таблице приведены данные, характеризующие эффективность процесса извлечения платины.

Таблица - Результаты извлечения платины в циклическом режиме

№ цикла	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Степень извлечения платины, %	98,9	99,6	99,6	98,6	97,6	98,9	97,3	96,5	98,2	95,8

Полученные результаты указывают на приемлемую работоспособность электролита. Для сохранения высокой эффективности процесса извлечения платины электрохимическим способом в последующих циклах требуется либо замена рабочего раствора, либо его регенерация. Предложенный способ извлечения драгметаллов защищен патентом [5].

Таким методом возможно извлечение платины из отработанных катализаторов типов АП-10,15,56,64; КР-104,108; Е- 801; АП-56, автомобильных нейтрализаторов выхлопных газов. Способ также применим для извлечения палладия из катализаторов АПК-2; ПК-3,25; РПК-1; АПКВ-0,5 и других.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хотянович С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы/С.И.Хотянович – Вильнюс, 1976 – 136 с.

2. Каданер Л.И. Электроосаждение металлов платиновой группы / Л. И. Каданер, Т.В.Слюсарская, Е.В.Чумак // Итоги науки и техники. Электрохимия. – М., 1984. – Т. 21, № 5 – с. 176-227.

3. Варгалюк В.Ф. Исследование электрохимического поведения платины в водных и диметилформамидных растворах / В.Ф.Варгалюк, В.А.Полонский, Н.В.Кондратюк // Вісник Дніпропетр. ун-ту. – Хімія. – 2003. – Вип.9. – С.8–12.

4. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И.Гинзбург, Н.А.Езерская, И.В.Прокофьева – М., 1972 – 602 с.

5. Патент на корисну модель № 66252 Україна, МПК (01.2011) C25C 1/00, C25C 1/20, C22B 3/06. Спосіб вилучення дорогоцінних металів з відпрацьованих каталізаторів / Варгалюк В.Ф., Полонський В.А., Стець Н.В., Орленко О.С. (Україна); власник Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара. – № и 2011 07754; заявл. 20.06.2011; опуб. 26.12.2011.

УДК 541.138

Н.А. Фаддеев, студ.; А.Б. Куриганова, канд. техн. наук;
Н.В. Смирнова, д-р хим. наук
(ЮРГПУ(НПИ), г. Новочеркасск)

МЕТОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА Pd/C КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Электрохимическое диспергирование металлов представляет собой перспективный метод получения наноразмерных частиц металлов, оксидов металлов и композиционных материалов на их основе. Ранее метод электрохимического диспергирования был применен для синтеза металл-углеродных и металлоксид-углеродных наноструктурированных материалов на основе наночастиц платины [1], оксид никеля [2] и диоксида олова [3], которые проявили хорошие электрохимические свойства в соответствующих приложениях.

В данной работе методом электрохимического диспергирования был получен Pd/C композиционный материал. Хорошо известно, что Pd показывает более высокую активность чем Pt в реакции электроокисления этанола в щелочной среде, что делает его перспективным катализатором процессов, протекающих в прямых этанольных топливных элементах [4].

Для синтеза Pd/C композиционного материала два электрода, выполненных из палладиевой фольги, помещали в электролизер с суспензией углеродного носителя (Vulcan XC-72) в растворе хлорида калия. На электроды подавали переменный импульсный ток частотой 50 Гц и плотностью 1 А/см². Под действием переменного тока проис-

ходило диспергирование палладиевых электродов до наноразмерных частиц палладия. Содержание палладия в Pd/C композиционном материале составило 25% и контролировалось продолжительностью синтеза. По окончании синтеза полученную суспензию фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 80 °С до постоянной массы.

Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что результатом диспергирования Pd электродов явилось образование наночастиц палладия. Размер частиц, рассчитанный по формуле Шеррера составил 5-6 нм.

Электрохимически активная площадь Pd/C катализатора, определённая методом окислительной десорбции монооксида углерода составила 20,21 м²/г.

Электрокаталитические свойства синтезированного Pd/C композиционного материала были исследованы на примере реакции электрохимического окисления этанола в щелочной среде (рис. 1).

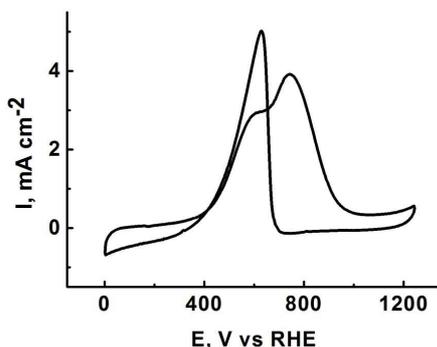


Рисунок 1 – ЦВА Pd/C катализатора в растворе 1M NaOH + 0,5M EtOH. Скорость развёртки потенциала 5 мВ/с

На рисунке 1 представлена ЦВА окисления этанола на Pd/C катализаторе. На анодном ходе в области потенциалов $E = 500-1000$ В регистрируются токи, обусловленные протеканием процесса окисления этанола. Дальнейшее уменьшение тока при $E > 1000$ В обусловлено снижением скорости окисления спирта, из-за блокирования активных центров поверхности палладия продуктами кислород содержащими частицами. На катодной ветви вольтамперограммы также наблюдается пик, обусловленный процессом окисления этанола, который, однако, смещен к более катодным потенциалам, в отличие от пика на анодном ходе ЦВА. Это связано с необратимостью хемосорбции кислорода на палладии и наличием на его поверхности большого количества адсорбированных кислородсодержащих частиц, что приводит к конкуренции за активные центры в адсорбционном слое.

Таким образом, метод электрохимического диспергирования металлов позволяет получать Pd/C композиционные материалы, характеризующиеся хорошей электрокаталитической активностью при окисления этанола в щелочной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1 Leontyev I.N., Kuriganova A.B., Kudryavtsev Y.D., Dkhil B., Smirnova N.V. New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells // *Appl Catal A: General*. 2012. Vol. 431–432. P. 120–125.

2 Leontyeva D.V., Leontyev I.N., Avramenko M.V., Yuzyuk Yu.I., Kukushkina Yu.A., Smirnova N.V. Electrochemical dispergation as a simple and effective technique toward preparation of NiO based nanocomposite for supercapacitor application // *Electrochim Acta*. 2013. Vol. 114. P. 356–362.

3 Kuriganova A.B., Smirnova N.V. Pt-SnO_x/C composite material for electrocatalysis. *Mendeleev Commun*. 2014. Vol. 24. P. 351-352.

4 C. Xu, L. Cheng, P. Shen, Y. Liu, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 997–1001.

УДК 544.653

Н.В. Смирнова, д-р хим. наук, доц.;

А.Б. Куриганова, канд. техн. наук; А.А. Ульянкина, асп.

(ЮРГПУ(НПИ), Новочеркасск, Россия);

Д.В. Леонтьева, канд. техн. наук (ДГТУ, Ростов-на-Дону, Россия)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ – НОВЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

В настоящее время композиционные материалы, содержащие наночастицы металлов или оксидов металлов, находят широкое применение в различных областях современной промышленности. Катализаторы на основе наночастиц платины или палладия и углеродного носителя с большой площадью поверхности используется в качестве электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах, для электролиза воды. Катализаторы на основе наночастиц платины и палладия, нанесенных Al₂O₃ или другие оксидные материалы, широко используются для очистки газов от окиси углерода и других летучих органических соединений. Оксид никеля с высокой удельной поверхностью используются в гибридных суперконденсаторах. Наноструктурированные оксиды олова и меди рассматриваются как перспективные анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов.

Сегодня для приготовления различных композиционных материалов, содержащих наночастицы металлов и оксидов металлов, широко используются как давно известные методы «мягкой химии», как многие новые физические методы. В первом случае формирование частиц происходит за счет химического восстановления соответствующих предшественников различными восстановителями. Во втором случае наночастицы образуются при интенсивном физическом воздействии (механохимия, вакуумное распыление, крио-, плазмохимические методы и т.д.).

Предлагаемый нами метод синтеза наноматериалов основан на явлении электрохимического разрушения металлов в щелочных растворах под действием переменного тока. В щелочных растворах многие переходные металлы, например, Ni, Sn, Cu, разрушаются с образованием высокодисперсных оксидов с различными степенями окисления металла [1-3]; благородные металлы (Pt или Pd) диспергируются с образованием наночастиц металла [4-5]. Важными стадиями электрохимического диспергирования металлов являются: электрохемосорбции воды, выделение кислорода и водорода при положительных и отрицательных импульсах соответственно.

Получен ряд композиционных материалов, содержащих наночастицы металлов или оксидов металлов: Pt/C и Pt/Al₂O₃; SnO₂ и Pt/SnO₂/C; NiO/C и Pt/NiO/C; CuO_x. Методами РФА, СЭМ, ПЕМ, БЭТ, ТГ-ДСК и др. исследованы структурные характеристики материалов, их химические и электрохимические свойства для различных приложений. Показано, что состав, структура и функциональные свойства продуктов электролиза под действием переменного тока зависят от свойств металлов, природы электролита, температуры, плотности тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. D.V. Leontyeva, I.N. Leontyev, M.V. Avramenko, Yu.I. Yuzzyuk, Yu.A. Kukushkina, N.V. Smirnova // *Electrochimica Acta.* – 2013. V. 114. – PP. 356– 362 :
2. Alexandra B. Kuriganova, Codruta A. Vlaic, Svetlozar Ivanov, Daria V. Leontyeva, Andreas Bund, Nina V. Smirnova // *J. Appl. Electrochem.* – 2016. V. 46. - PP. 527-538
3. A.B. Kuriganova, N.V. Smirnova // *Mendeleev Communications* 24 (6).- PP. 351-352
4. Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Yu., Dkhil B., Smirnova N.// *Applied Catalysis A: General.*- 2012.- T.431-432.- PP.120-125.
5. D.E. Doronkin, A.B. Kuriganova, I.N. Leontyev, S. Baier, H. Lichtenberg, N.V. Smirnova, J.-D. Grunwaldt // *Catalysis Letters.* – 2016. V. 46 (5), - PP. 527-538.

УДК 544.653

Н.В. Смирнова, д-р хим. наук, доц.; А.Б. Куриганова, канд. техн. наук;
Е.А. Попова, магистрант (ЮРГПУ(НПИ), Новочеркасск, Россия);
И.Н. Леонтьев, канд. физ.-мат. наук (ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия)

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Среди различных углеродных структур (аморфный углерод, углеродные нанотрубки, фуллерены, и т.д.) графен, благодаря своим уникальным электрохимическим характеристикам является перспективным электродным материалом для Li-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, а также носителем электрокатализаторов.

В настоящее время методы получения графена представлены механическим отщеплением слоев от графита, химическим осаждением из газовой фазы с разложением углеводородов, органическим синтезом и подробно рассмотрены в обзоре [1]. Все больший интерес исследователей привлекают электрохимические методы получения графеновых структур как на постоянном, так и на переменном токе.

В настоящей работе для получения графена использовали метод электрохимического диспергирования электродов, изготовленных из фольги терморасширенного графита (ТРГ). Процесс вели при переменном импульсно токе, источником которого послужил потенциостат-гальваностат ПИ-50-Pro (Elins), форма импульсов – прямоугольная. Электролит - водный раствор NaOH концентрацией 2 моль/л. Под действием чередующихся анодных, катодных импульсов происходило внедрение катионов и анионов электролита между слоями ТРГ, что приводило к отслаиванию от электрода графеновых слоев. Варьируя продолжительность импульса и паузы между импульсами в пределах 5-50 мс, получали суспензию графеновых структур в растворе электролита, которую затем фильтровали, промывали бидистиллированной водой до установления нейтрального значения рН фильтрата и сушили при 80 °С.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено, что полученный в результате электролиза продукта представляет собой многослойные графеновые структуры, количество слоев в которых 2÷5 зависело как от длительности катодных, анодных импульсов так и длительности пауз. Латеральные размеры образовавшихся структур, оцененные с помощью ПЭМ, составили 0,5-2 мкм

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных исследований (Грант № 16-29-06409 офи_м).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Albert S.N., Kim S.J. and Vladimir E.F., *Russian Chemical Reviews*, 2011, 80, 751.

УДК 544.654.2

Э.А.Чигиринец, магистр;
О.В. Линючева, проф., д-р техн. наук; М.В. Бык, доц., канд. техн. наук
(Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского», г. Киев, Украина)

О ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ИЗ НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Алюминий широко используется в аэрокосмической промышленности благодаря его высокой прочности, не большому весу и высокой коррозионной стойкости. Алюминий стоек в кислых средах, хлоридах, в присутствии сероводорода и морской воде. Методы, используемые для покрытий алюминием, включают распыление, плакирование, погружение в горячий расплав, диффузионные методы и электроосаждение, хотя последний процесс является сложным и трудоемким, поэтому применяется редко [1]. Наиболее распространенным методом нанесения алюминиевых покрытий является электродуговое и газопламенное распыление [2]. Помимо электролиза безводных сред также известны методы электроосаждения алюминия при температуре окружающей среды из расплавленных солей [3]. Однако, физические методы требуют дорогостоящего оборудования, работающего при температурах близких к 670°C. Современные методы получения алюминия электролизом глинозема работают при 1000 °C и выше, что предполагает высокие затраты на производство и обслуживание техники.

Электроосаждение является одним из наиболее перспективных методов, так как свойства покрытия могут быть легко модифицированы путем изменения параметров осаждения (состав электролита, плотность тока и потенциал осаждения). Кроме того, гальваническим методом можно получать покрытия алюминием при комнатной температуре. Однако, покрытия алюминия и его сплавов не могут быть получены электролитически из водных или протонных электролитов, так как процесс выделения водорода происходит при более положительных потенциалах. Для решения этой задачи возможно использование апротонных органических растворителей, которые имеют сравнительно небольшое “электрохимическое окно”, высокую токсичность и зачастую легко воспламеняются, что ограничивает их применение в процессе электроосаждения и накладывает определенные

трудности по применению. Так же, данный класс растворителей имеет сравнительно невысокие величины электропроводности.

Алюминиевые покрытия, осаждают из безводных электролитов в системах на основе а) диэтилового эфира, б) тетрагидрофурана [3, 4, 5]. Эфирные ванны впервые были представлены в 1952 г. Бренером. Впоследствии были представлены работы по улучшению данных ванн в контексте производительности, качества покрытий и уменьшения ядовитости. Тетрагидрофурановые (ТГФ) ванны, как менее воспламеняемые и нелетучие [4], модифицировались толуолом.

При проведении физико-химических исследований по выбору состава электролитов для нанесения алюминиевых покрытий нами предложен электролит, содержащий 1,2 М AlCl_3 (безводн.), 0,4 М LiAlH_4 . В качестве растворителя была взята смесь ТГФ и бензол в соотношении 1:4 соответственно. Перед приготовлением растворы были осушены. Алгоритм приготовления раствора заключался в следующем: сначала литийалюмогидрид (ЛАГ) медленно растворяли в охлаждаемом растворе ТГФ, а затем безводный AlCl_3 – в смеси ТГФ+бензол при длительном перемешивании. Полученные растворы смешивали при постоянном перемешивании во влагоизолированной емкости. Полученный раствор электролита был отдекантирован.

Электролиз проводили в изолированной герметичной электрохимической ячейке. В качестве анода использовали алюминиевый электрод, предварительно зачищенный и протравленный в растворе 50% HNO_3 , а в качестве подложки (катод) использовали малоуглеродистую сталь марки 08кп, которая была обезжирена, протравлена и высушена в сушильном шкафу. Процесс проводили в диапазоне плотностей тока от 0,5 до 10 mA/cm^2 . Напряжение варьировалось в зависимости от интенсивности перемешивания и температуры в диапазоне от 12 до 60 В.

На фотографиях представлены изображения поверхности катода, полученных с помощью электронного микроскопа. Полученные алюминиевые осадки расположены преимущественно на краях стальных образцов. По-видимому, в связи с неравномерным распределением силовых линий, локальная плотность тока на краях была значительно выше плотности тока, чем на гладкой части электрода. На фотографиях четко видно блестящие осадки на фоне стали, а также продукты коррозии стальной основы.

Таким образом, установлена принципиальная возможность получения алюминиевого покрытия при комнатной температуре из электролита $\text{AlCl}_3/\text{LiAlH}_4$ в смеси растворителей ТГФ+Бензол. Следует ожидать положительный результат получения алюминиевого покрытия при использовании ближайших производных бензола и других ап-

ротонных растворителей, таких как пропиленкарбонат, диметилсульфоксид, диметилформамид, гексаметилфосфортриамид, диоксан и др. Необходимым условием получения данного покрытия является достижение достаточной электропроводности электролита при отсутствии молекул воды в составе раствора.

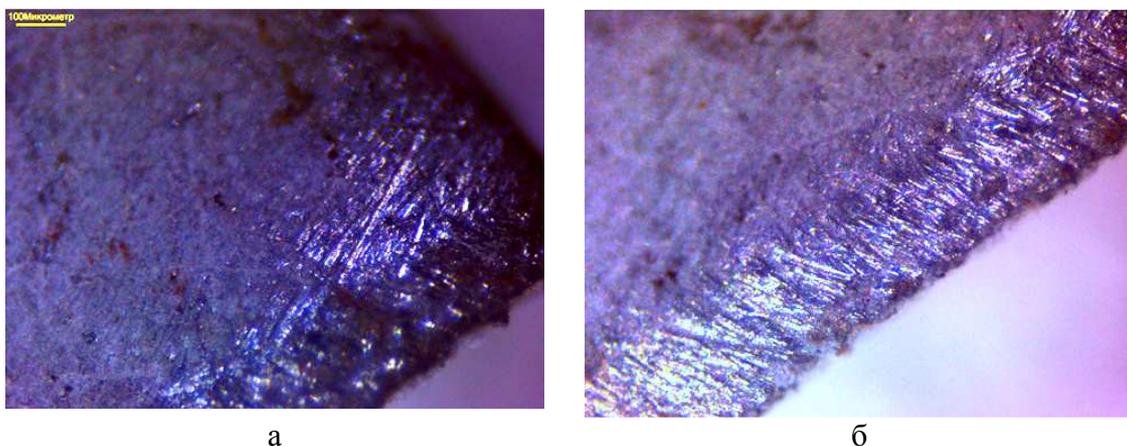


Рисунок 1 - Фотография поверхности катодных пластин при плотностях тока а) $i=7 \text{ mA/cm}^2$ б) $i=10 \text{ mA/cm}^2$

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия [металлами](#).: учеб./Н.Т.Кудрявцев – М.: [Химия](#), 1979
2. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С.Мельников. М.:Машиностроение, 1979
3. Yuguang Zhao Review: Electrodeposition of aluminium from nonaqueous organic electrolytic systems and room temperature molten salts / Zhao Yuguang // *Electrochimica Acte.*– 1997.–Vol. 42, Is. I.– Pp. 3-13
4. Badawy W. A. A new bath for the electrodeposition of aluminium. III. The electrochemical behaviour of the rotating aluminium disc electrode in pure AlCl_3 (THF-toluene solutions) / W. A. Badawy // *Journal of applied electrochemistry.*– 1988.–Vol. 18.– Pp. 220-224
5. Qiang Chen Study on electrodeposition of Al on W–Cu substrate in $\text{AlCl}_3+\text{LiAlH}_4$ solutions / Chen Qiang // *Surface & Coatings Technology.*– 2011.– Vol. 205 . – Pp. 4418–4424

Е.А. Бондаренко, А.В. Мазаник, канд. физ.-мат. наук, доцент,
Е.А. Стрельцов, д-р хим. наук, профессор
(Белорусский государственный университет, г. Минск)

ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОСУЛЬФИДА ВИСМУТА

На сегодняшний день известно несколько соединений $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{S}_z$, характеризующихся слоистым строением и проявляющих принципиально различные электрофизические и оптические свойства.

Недавно было установлено, что оксосульфид висмута состава $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ обладает сверхпроводимостью при температурах менее 4.4–8.6 К [1]. В данном соединении слои $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ чередуются со слоями $[\text{BiS}_2]$ и слоями сульфат-анионов $[\text{SO}_4]$ [1]. При этом атомы серы находятся в разных степенях окисления: -2 в слоях $[\text{BiS}_2]$ и $+6$ в $[\text{SO}_4]$. Степень окисления висмута в данном соединении также смешанная: $+3$ в слоях $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ и $+2,5$ в слоях Bi_2S_4 . $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ является одной из двух стабильных форм соединения $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_{1-x}\text{Bi}_2\text{S}_4$, где x показывает заселенность SO_4 позиций в кристаллической структуре и может принимать значения 0 и 0,5, которые соответствуют формульным единицам $\text{Bi}_6\text{O}_8\text{S}_5$ и $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ [1]. В работе [2] описывается сверхпроводимость $\text{Bi}_3\text{O}_2\text{S}_3$, а указанный выше $\text{Bi}_4\text{O}_4\text{S}_3$ рассматривается как двухфазный материал, включающий Bi_2OS_2 и $\text{Bi}_3\text{O}_2\text{S}_3$. Согласно [2], необходимым (хотя и не достаточным) условием проявления сверхпроводящих свойств оксосульфидов является наличие слоев BiS_2 .

В [3] исследован слоистый материал $\text{Bi}_9\text{O}_{7,5}\text{S}_6$, проявляющий полупроводниковые свойства (ширина запрещенной зоны $E_g=1,27$ eV, прямые оптические переходы), в котором чередуются слои BiS_2 и Bi_2O_2 . В работе [4] описан оксосульфид состава $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$, структура которого подобна оксогалогенидам висмута и образована катионными слоями Bi_2O_2 , разделенными монослоями анионов S^{2-} .

Представленные выше данные свидетельствуют о том, что особенности слоистого строения оксосульфидов висмута обеспечивают высокую лабильность кристаллической структуры и различное стехиометрическое соотношение элементов (Bi, S и O). Это позволяет, используя различные условия синтеза оксосульфидов, целенаправленно варьировать их зонное строение, электрофизические и оптические свойства.

Фотоэлектрохимия оксосульфидов висмута в настоящее время находится на начальном этапе исследования. В частности, имеется только одна публикация [5], в которой описано фотоэлектрохимическое (ФЭХ) поведение $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}$, а также гетероструктуры $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{S}/\text{In}_2\text{O}_3$.

Поэтому изучение ФЭХ свойств оксосульфидов висмута является весьма актуальным.

В данной работе исследовано ФЭХ поведение оксосульфидных электродов в водных растворах электролитов, содержащих различные редокс-системы.

Методика формирования пленок оксосульфида висмута включала следующие стадии. Сначала синтезировался хелатный комплекс висмута с триэтаноламином (соотношение металла к лиганду 1:36,4). При добавлении к водному раствору комплекса ($c = 0,02$ моль/дм³) концентрированного ($w = 22\%$) раствора аммиака и тиомочевины ($c = 0,2$ моль/дм³) с последующим нагревом раствора на поверхности проводящих стекол, покрытых SnO₂, осаждаются равномерные пленки оксосульфида. При времени осаждения 80 мин толщина пленок по данным электронной микроскопии (ЭМ) составила 670 нм.

Проведенное ЭМ исследование показало, что пленки оксосульфида характеризуются развитой микроструктурой (рис. 1а). На поверхности отчетливо различимы игольчато-пластинчатые образования, которые хаотически ориентированы друг относительно друга. Согласно данным просвечивающей ЭМ, кристаллиты имеют слоистое строение (рис. 1б).

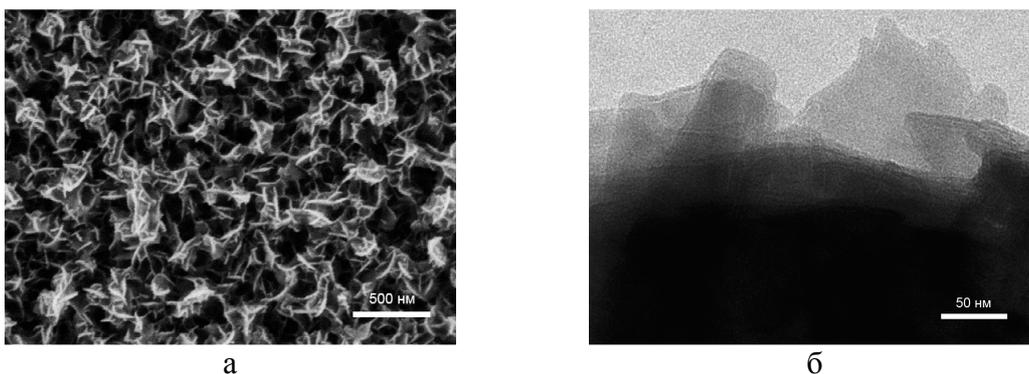


Рисунок 1 - ЭМ изображение поверхности пленки оксосульфида (а) и фрагмента пленки на просвет (б).

Исследование пленок методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (рис. 2а) показало наличие атомов серы в двух степенях окисления: -2 (сульфидная сера) и $+6$ (сульфатная сера). Как отмечалось выше, такая ситуация реализуется в оксосульфидах с общей формулой $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_{1-x}\text{Bi}_2\text{S}_4$.

Рентгенодифрактограммы пленок оксосульфида представлены на рисунке 2б. Положение рефлексов не позволяет отнести соединение ни к одному из описанных в литературе. Однако по наличию атомов серы с разной степенью окисления наиболее вероятным представляется фазовый состав $\text{Bi}_4\text{O}_4(\text{SO}_4)_{1-x}\text{Bi}_2\text{S}_4$. Высокая вариабельность

параметра c в слоистом соединении (например, за счет различной заселенности SO_4 позиций) допускает изменение положения основных рефлексов на рентгенограммах. Широкая полуширина рефлексов указывает на высокую дефектность оксосульфида.

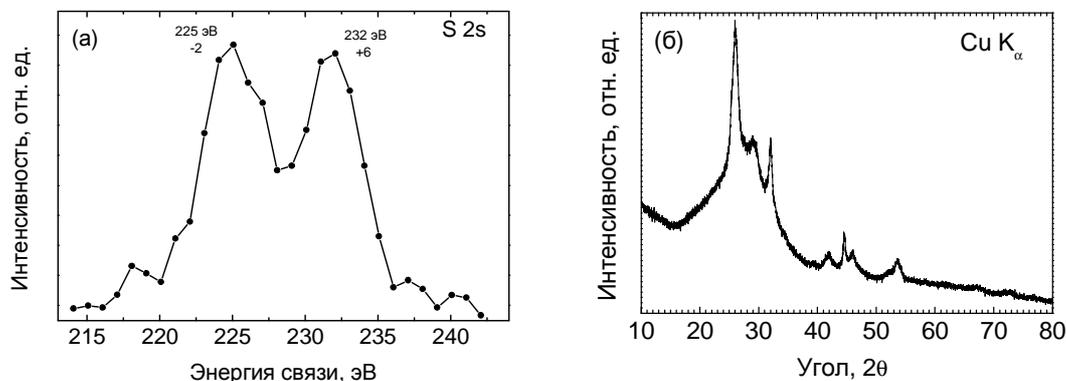


Рисунок 2 - Рентгенофотоэлектронный спектр (а) и рентгенодифрактограмма пленки оксосульфида (б).

ФЭХ поведение оксосульфида в растворах сульфита и сульфата натрия при освещении прерывистым светом ($\lambda=465$ нм) представлено на рисунке 3. Полупроводник генерирует анодный фототок, величина которого растет с ростом анодной поляризации электрода. Природа фототока связана с захватом фотодырок сульфит-анионами, а в растворе сульфата – с фотокоррозионным процессом.

Анодный фототок наблюдается и в растворе $K_4[Fe(CN)_6]$ – рисунок 4 а. Фототок протекает на фоне довольно значительного темного тока окисления гексацианоферрат(II)-анионов. Принципиально иная ситуация наблюдается в растворе $K_3[Fe(CN)_6]$. Доминирующим становится катодный фототок, который на 2 порядка превосходит анодный фототок.

Таким образом, в работе разработана методика получения ФЭХ активных пленок оксосульфида висмута. В водных растворах электролитов, содержащих восстановители (SO_3^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$), полупроводник генерирует только анодный фототок, в то время как в растворе, содержащем $[Fe(CN)_6]^{3-}$, наблюдается переключение фототока. Обнаруженный эффект представляет интерес для создания нового типа электронных логических нанопереклюателей, а также электроаналитических приложений.

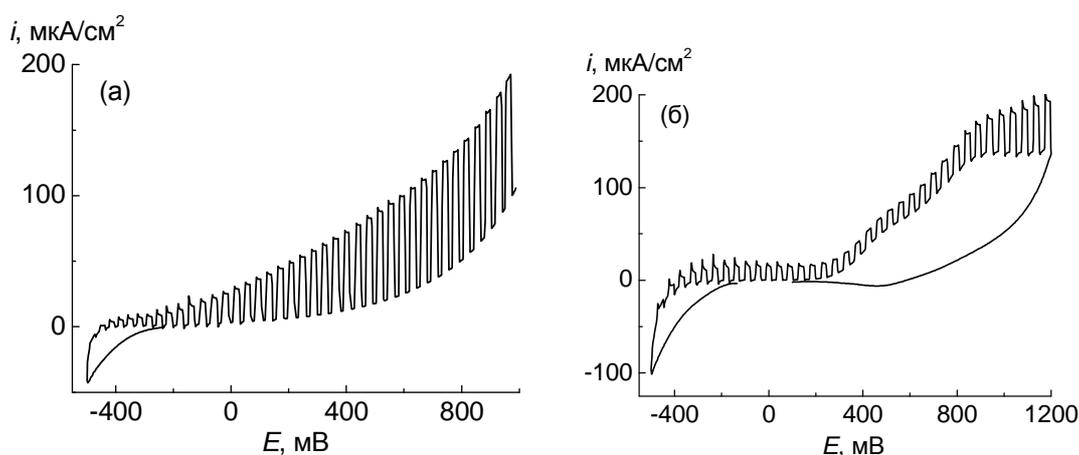
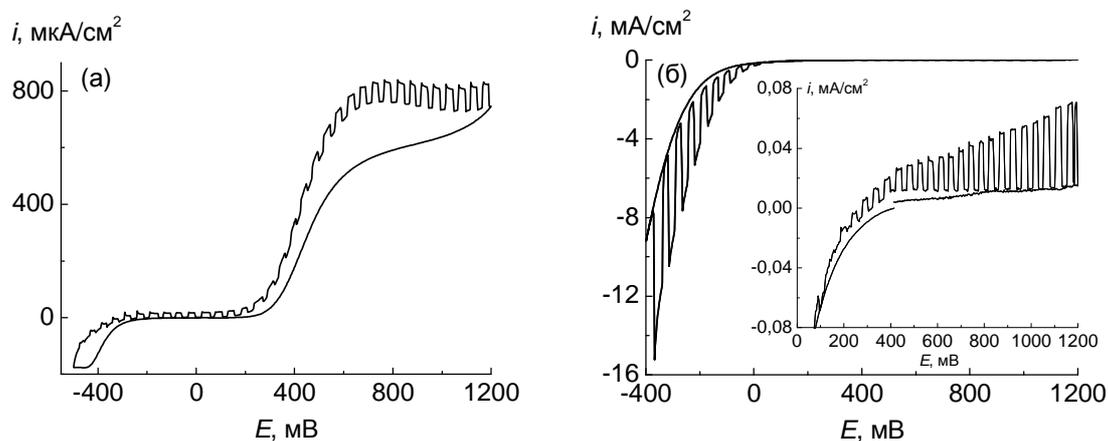


Рисунок 3 - Фотополяризационные кривые для пленок оксосульфида висмута в растворах 0,5 М Na₂SO₃ (а) и 0,5 М Na₂SO₄ (б)



**Рисунок 4 - Фотополяризационные кривые для оксосульфида висмута в растворе 0,5 М K₄[Fe(CN)₆] (а) и 0,5 М K₃[Fe(CN)₆] (б).
На вставке – область анодной поляризации электрода**

ЛИТЕРАТУРА

- 1 X. Zhang [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – P. 4442–4448.
- 2 Y. Mizuguchi [et al.] // Phys. Rev. B. – 2012. – Vol. 86. – P. 220510(R).
- 3 S. Meng [et al.] // Inorganic Chemistry. – 2015. – Vol. 54 (12). – P. 5768–5773
- 4 X. Zhang [et al.] // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – P. 4442–4448
- 5 A. L. Pacquette [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 2014. – Vol.277. – P. 27–36.

М.Е. Козыревич, Н.В.Малашенко,
Е.А.Стрельцов, д-р хим. наук, проф.
(Белорусский государственный университет, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОИОДИДА ВИСМУТА

В последние годы значительное внимание уделяется исследованию фотокаталитических и фотоэлектрохимических (ФЭХ) свойств оксоиодида висмута BiOI – слоистого полупроводника, поглощающего значительную часть солнечного спектра (ширина запрещенной зоны $E_g = 1,90$ эВ). Слоистое строение BiOI обусловлено наличием двумерных структур $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$, разделенных двойными слоями Γ -анионов. Особенности кристаллического строения BiOI проявляются в том, что при его синтезе химическими и электрохимическими методами формируются пластинчатые кристаллиты (с толщиной порядка нескольких десятков нанометров и протяженностью до единиц микрометров), хаотически ориентированные друг относительно друга.

Цель данной работы заключалась в разработке методик осаждения текстурированных слоев BiOI и сравнении их ФЭХ свойств со свойствами фотоэлектродов, в которых полупроводниковый слой образован кристаллитами с хаотической ориентацией.

Слои BiOI с хаотической ориентацией кристаллитов получались электрохимическим методом, который детально описан нами ранее [1]. Текстурированные слои BiOI формировались на поверхности проводящего стекла (ITO) методом электрофоретического осаждения коллоидных частиц BiOI в ацетоне. Первоначально готовился водный раствор состава: $0,25$ моль/ дм^3 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + $2,5$ моль/ дм^3 KI . При разбавлении раствора водой в 10 раз образуется суспензия темно-оранжевого цвета. Осадок BiOI отделялся центрифугированием и последовательно промывался водой и ацетоном. Навеска оксоиодида массой 10 мг переносилась в ацетон объемом 75 мл и диспергировалась ультразвуком. В результате формировался устойчивый коллоидный раствор. Электрофоретическое осаждение BiOI осуществлялось при напряжении 20 В в течении 5 мин. В качестве противоэлектрода служила стальная пластина. Электроды располагались параллельно друг другу на расстоянии 1,5 см.

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной ячейке с Pt вспомогательным электродом и насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Электродные потенциалы приведены относительно данного электрода сравнения. Фотополяризационные

кривые получали при освещении BiOI электродов синим монохроматическим светом ($\lambda=465$ нм, $J = 10$ мВт/см²) со стороны ИТО. Перед проведением ФЭХ измерений электроды прогревали на воздухе при 250 °С 1 час.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker) с использованием Cu K_α излучения (Ni-фильтр) со скоростью развертки 0,5 град/мин.

На рисунке 1 представлены ЭМ изображения поверхности слоев BiOI , сформированные электрохимическим (а) и электрофоретическим (б) осаждением. Как видно из ЭМ данных, BiOI , осажденный электрохимически, представляет собой осадок хаотически ориентированных пластинчатых кристаллитов с толщиной 30–50 нм и протяженностью до 1 мкм. Между кристаллитами имеются значительные промежутки, которые заполняются раствором.

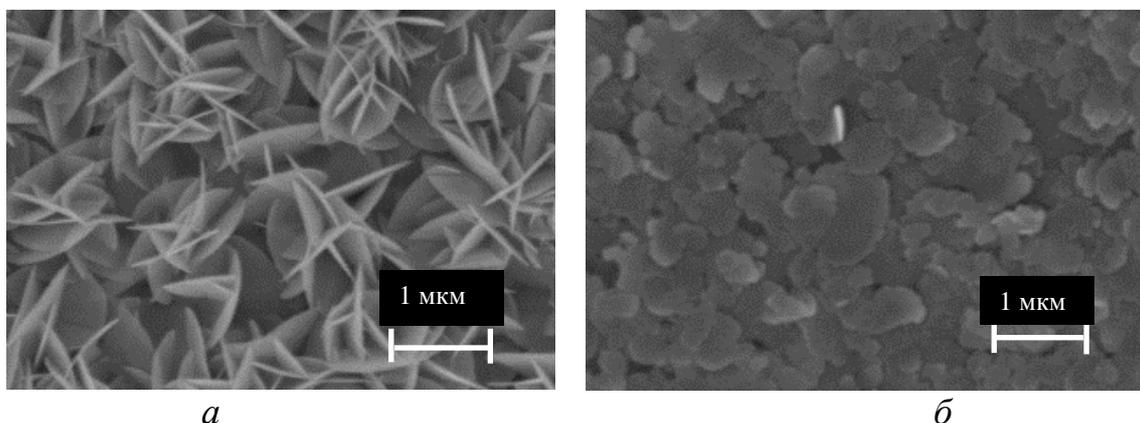


Рисунок 1 - ЭМ изображения поверхности слоев BiOI с хаотическим (а) и ориентированным (б) расположением кристаллитов

Для BiOI , осажденного электрофоретически, микроструктура осадка существенно отличается – пластинчатые кристаллиты укладываются преимущественно параллельно поверхности подложки, формируя плотноупакованную структуру, в которой отсутствуют значительные промежутки между пластинками.

Анализ рентгеновских дифрактограмм, представленных на рисунке 2, свидетельствует о существенном усилении интенсивности рефлексов (001) в случае BiOI , осажденного электрофоретически. Это позволяет утверждать, что формируется текстура, в которой пластинчатые кристаллиты BiOI располагаются параллельно друг другу и плоскости подложки.

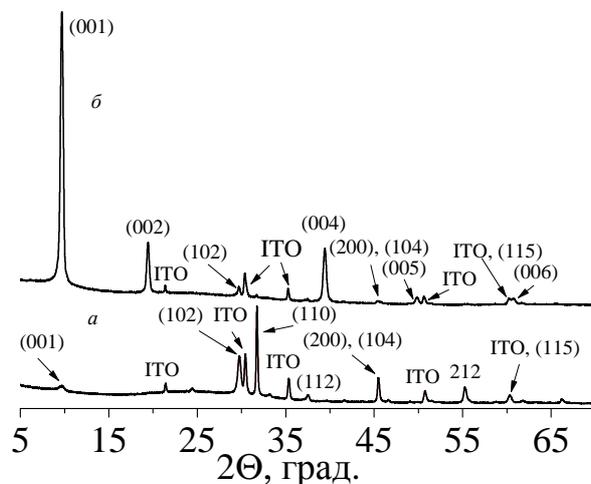


Рисунок 2 - Рентгеновские дифрактограммы слоев BiOI, сформированных электрохимическим (а) и электрофоретическим (б) осаждением

Фотополяризационные кривые для BiOI электродов с различной микроструктурой осадка представлены на рисунке 3. ФЭХ поведение электродов рассмотрено в растворе, содержащем обратимую редокс-систему $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Сопоставление фотополяризационных кривых позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, если для хаотически ориентированных кристаллитов при анодной поляризации происходит смена знака фототока (катодный фототок уменьшается и при $E > +0,3 \text{ В}$ начинает регистрироваться анодный фототок), то для электрода, представляющего собой слой текстурированного BiOI, переключения фототока не происходит. В последнем случае регистрируется только катодный фототок. Во-вторых, для текстурированного BiOI, величина фототока приблизительно в 1,5–2 раза больше. Это свидетельствует о более эффективном разделении фотозарядов и уменьшении рекомбинационных процессов.

Причина наблюдаемых различий в ФЭХ поведении, может быть связана со следующими обстоятельствами. В отличие от массивных полупроводников, где область пространственного заряда разделяет фотогенерированные заряды, препятствуя их рекомбинации и определяя направление их транспорта, скачок потенциала в направлении, перпендикулярном плоскости пластин BiOI, ограничен их малой толщиной. В результате этого соответствующее поле не оказывает определяющего влияния на протекание фототока. В BiOI с хаотической ориентацией кристаллитов разделение фотозарядов на поверхности нанопластинок зависит от соотношения вероятностей перехода фотозарядов в электролит, которое определяется как термодинамическим

фактором (электродным потенциалом), так и кинетическим фактором – скоростью захвата фотозарядов частицами окислителя или восстановителя. Тип ФЭХ поведения определяется тем, какие заряды переходят в раствор: если компонентами электролита захватываются фотодырчки – регистрируется анодный фототок, если фотоэлектроны – катодный фототок.

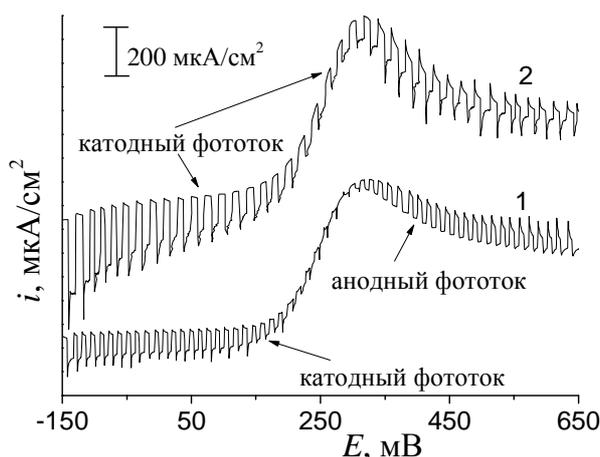


Рисунок 3 - Фотополяризационные кривые при прерывистом освещении светом ($\lambda=465$ нм) BiOI электродов, с хаотическим (1) и ориентированным (2) расположением кристаллитов. Раствор: 0,5 М Na₂SO₄ + 0,01 М K₃[Fe(CN)₆] + 0,01 М K₄[Fe(CN)₆].

При текстурировании осадка и расположении пластинчатых кристаллитов параллельно друг другу и плоскости подложки, формируются их плотноупакованные агрегаты. Кристаллиты имеют достаточно тесный контакт друг с другом и подложкой. Кроме того уменьшается площадь их контакта с электролитом. В этом случае доминирующим становится процесс переноса электронов в раствор, а ФЭХ поведение полупроводника соответствует *p*-типу проводимости. Таким образом, в работе продемонстрирована возможность управления типом ФЭХ поведения BiOI, за счет ориентации (образования текстуры) пластинчатых кристаллитов слоистого полупроводника.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект X15ИИД-014.

ЛИТЕРАТУРА

1 М.Е. Kozyrevich, M.V. Malashchonak, A.V. Mazanik, E.A. Streltsov, A.I. Kulak, S. Bhattacharya Photocurrent switching effect on layer-type BiOI electrodes: influence of redox system, light wavelength and thermal treatment // *Electrochimica Acta*. –2016. –Vol.190. –P.612-619.

П. Б. Кубрак¹, канд. хим. наук;

В. Б. Дроздович², директор НПУП «ИМТ»

(¹БГТУ, г. Минск; ²НПУП «Инновационные материалы и технологии», г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ НИКЕЛЕВЫХ ОБЪЕМНО-ПРОТОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Широко используемый в мировой практике технологический процесс электролиза водного раствора щелочи отличается простотой, непрерывностью, возможностью полной автоматизации, отсутствием движущихся частей в электролизере. Основной вклад (70–90%) в стоимость водорода, полученного электрохимическим способом вносят затраты на электроэнергию. На получение 1 м³ H₂ при нормальных условиях при теоретическом равновесном напряжении разложения воды 1,23 В расход электроэнергии составляет 2,95 кВт·ч. Реальный расход электроэнергии в современных электролизерах составляет от 4,5 до 5,5 кВт·ч на 1 м³ H₂. Уменьшить затраты электроэнергии на получение водорода электролитическим способом до 3,7–4,1 кВт·ч на 1 м³ H₂ можно за счет снижения перенапряжения электрохимических реакций на электродах, уменьшения омических потерь в электролите и диафрагме. Одним из основных путей снижения стоимости электролитического особо чистого водорода, является разработка и использование в электролизерах новых модифицированных электродных материалов – катализаторов с высокоэффективными, технологичными и недорогими каталитическими покрытиями, а также пористых, объемно-проточных электродов с высокой проницаемостью газов и электролита [1]. Широкое применение пористых электродов в химических источниках тока, топливных элементах, современных электролизерах обусловлено высокой удельной поверхностью, дефектностью структуры, возможностью обеспечения интенсивного протока электролита.

В данной работе исследованы способы повышения электрокаталитических свойств никелевых пористых электродов по отношению к реакции катодного их электрокаталитической активности методами химической активации в минеральных кислотах, электрохимической активации в щелочном электролите, химической модификации палладием.

Исследования проводились с использованием спеченного металллокерамического пористого никеля (пористость 40%) и никелевой сетки, показавшими наиболее высокую электрокаталитическую ак-

тивность [3], а также для сравнения исследовали никелевую фольгу. Пористый никель получен термическим спеканием фракций порошка никеля размером до 10 мкм в инертной атмосфере. Особенностью исходного порошка никеля является правильная форма частиц, близкая к сферической, что позволяет получать образцы пористого никеля с развитой поверхностью, а также осуществлять проток электролита сквозь объем электрода. Никелевая сетка представляла собой тканый материал из никелевой проволоки диаметром 50 мкм с размером ячейки 200×200 мкм, на который нанесен ультрадисперсный никелевый порошок методом спекания.

Исследование электрокаталитической активности, водородосорбционных свойств электродных материалов проводили в гальвано-, потенциостатическом, потенциодинамическом режимах с использованием измерительного комплекса, включающего трехэлектродную ячейку с плоскопараллельным расположением электродов, потенциостат IPC-Pro с цифровой регистрацией зависимостей $I=f(E, \tau)$, где I – сила тока, A , E – потенциал, электрода, B , τ – время. Исследование водородосорбционных свойств композиционных электродов с развитой поверхностью проводили при помощи потенциодинамического метода с задержкой потенциала. На исследуемый электрод подавался катодный поляризующий сигнал со скоростями развертки 0,05; 0,1 и 0,2 В/с до достижения определенного потенциала задержки, при котором происходила потенциостатическая поляризация электродов в течение 10-50 с. После этого на исследуемый образец подавали анодную потенциодинамическую развертку, скорость которой составляла 0,05; 0,1 и 0,2 В/с. При проведении исследований не допускалось электрохимического окисления поверхности электродов, т.е. анодная развертка потенциалов происходила в докислородной области. По величине количества электричества, полученного интегрированием анодного хода потенциодинамических кривых в области потенциалов - 0,8...+0,2 В, определяли количество десорбированного водорода n_H .

Электрохимическую активацию электродов проводили с использованием раствора гидроксида калия, в то время как химическая активация осуществлялась двумя способами. С одной стороны, были использованы растворы кислот (HCl , HNO_3 и H_2SO_4), а с другой стороны, раствор хлорида палладия.

Электрохимическая активация электродов заключалась в анодной потенциостатической обработке при потенциалах 0,15 и 0,25 В в течение 30 мин непосредственно в промышленном электролите (5,6М КОН). Для проведения химической палладиевой

активации пористого никеля, никелевой сетки, никелевой фольги использовались растворы хлорида палладия с HCl, время обработки составляло 10 мин, температура 20°C.

Ранее было установлено [3], что среди объемно-пористых электродов из пористого никеля электроды с пористостью 40% обладают наименьшим катодным перенапряжением выделения водорода вплоть до плотностей тока 1 А/см² при температуре 20°C и превосходят по электрокаталитической активности никелевый пенометалл до плотностей тока 0,3 А/см². Поэтому исследования процесса активации проводили с электродами указанной пористости.

Результаты сравнительной оценки методов активации никелевых электродов представлены в таблице.

Таблица - Сравнение различных режимов активации никелевых электродов

Режим активации	Параметр	Электрод		
		никель фольга	пористый никель	никелевая сетка
Без активации	$\eta_k, \text{В} \pm 0,005$	-0,480	-0,340	-0,384
	$\eta_a, \text{В} \pm 0,005$	0,466	0,476	0,506
	Сорбция водорода, моль/см ²	-	$1,83 \cdot 10^{-6}$	-
Электрохимическая активация в 5,6М КОН ($E_{ак}=0,15-0,25 \text{ В}$)	$\eta_k, \text{В} \pm 0,005$	-0,478	-0,306	-0,386
	$\eta_a, \text{В} \pm 0,005$	0,462	0,470	0,495
	Сорбция водорода, моль/см ²	-	-	-
Химическая активация в кислотах	$\eta_k, \text{В} \pm 0,005$	-0,473	-0,254	-0,38
	$\eta_a, \text{В} \pm 0,005$	0,455	0,436	0,396
	Сорбция водорода, моль/см ²	-	$2,82 \cdot 10^{-6}$	-
Химическая модификация палладием	$\eta_k, \text{В} \pm 0,005$	-0,354	-0,234	-0,264
	$\eta_a, \text{В} \pm 0,005$	0,456	0,396	0,416
	Сорбция водорода, моль/см ²	$9,06 \cdot 10^{-7}$	$7,33 \cdot 10^{-6}$	$8,15 \cdot 10^{-6}$
Примечание: результаты представлены для плотности тока 0,1 А/см ² , температуры 20°C, электролита 5,6 М КОН				

Анодная активация в щелочном электролите пористого никеля при потенциалах 0,15–0,25 В в течение 30 мин снижает перенапряжение выделения водорода на 0,03–0,05 В в интервале плотностей тока 0,05–0,3 А/см² при температуре 20°C. Химическая активация в 10% HCl при 60°C в течение 3 мин пористого никеля с пористостью 40% и никелевой сетки снижает перенапряжение выделения водорода на 0,1–0,15 В и увеличивает количество сорбированного водорода в 1,8–2

раза в интервале плотностей тока $0,05\text{--}0,3 \text{ А/см}^2$ при температуре 20°С .

Химическая активация микроколичествами палладия никелевых электродов показала, что оптимальным раствором химического палладирования является солянокислый раствор, содержащий 4 г/дм^3 хлористого палладия и 1 г/дм^3 хлороводородной кислоты. После химического палладирования водородосорбционная емкость никелевых электродов по сравнению с неактивированными увеличивается более чем в 5 раз, а значения перенапряжения выделения водорода и кислорода уменьшаются на $0,05\text{--}0,1 \text{ В}$ при плотности тока $0,05\text{--}0,15 \text{ А/см}^2$. После палладиевой активации никелевых электродов в течение 10 мин для лучшего закрепления и равномерного распределения частиц палладия по поверхности электрода рекомендуется последующая термообработка электродов при температуре 500°С в течение 30 мин. Палладиевая активация никелевых объемно-пористых электродов примерно в 2 раза снижает энергию активации (с 30 до 15 кДж/моль) катодного процесса выделения водорода, что указывает на смену лимитирующей стадии процесса. При увеличении температуры щелочного электролита от 20 до 80°С наблюдается снижение анодной и катодной поляризации на $0,2 \text{ В}$ при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$ для никелевой сетки и пористого никеля пористостью 40%.

Исследованные электродные материалы в сочетании с процессами активации и модификации могут быть использованы в щелочных электролизерах для производства водорода со сниженными затратами электроэнергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review, *Renew // Sustain. Energy Rev.*, 2014. №29. P. 573–588.
2. P.W. Brennecke, H.H. Ewe. Hydrogen evolution of highly porous Raney nickel cathodes in alkaline electrolyte // *Energy Convers. Manag.*, 1991. № 31. P. 585–594.
3. Электрокаталитические и водородосорбционные свойства никелевых пористых электродов / П. Б. Кубрак, В. Б. Дроздович, И. М. Жарский, С. А. Жданок // *Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2010. – № 3. – С. 5–9.

УДК 628.3.034.2

О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук; В.И. Чепрасова, асп.
(БГТУ, г. Минск)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

Отработанные электролиты гальванического производства характеризуются высокими концентрациями хромофорных ионов, вследствие чего целесообразным является изучение возможности получения из них пигментов и пигментных паст.

В работе исследовались отработанные хлораммонийные электролиты цинкования, т.к. в настоящее время наибольшее распространение получили именно цинковые покрытия вследствие их небольшой стоимости и высокой коррозионной стойкости. Хлораммонийные электролиты являются менее токсичными, чем цианистые, и вместе с тем характеризуются высокой рассеивающей способностью, широким интервалом рабочих плотностей тока при катодном выходе металла по току, близком к 100% [1].

Для исследований были отобраны отработанные хлораммонийные электролиты цинкования ряда белорусских предприятий: ОАО «АМКОДОР» – управляющая компания холдинга», ОАО «Минское производственное объединение вычислительной техники», ОАО «Управляющая компания холдинга «Бобруйскагромаш», ОАО «Сморгонский завод оптического станкостроения», ОАО «Минский завод автоматических линий им. П.М. Машерова».

С целью определения качественного и количественного состава исследуемые растворы упаривали, а затем твердую фазу подвергали элементному анализу на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV с системой химического анализа EDXJED-2201 (JEOL, Япония). Массовое содержание цинка в исследуемых образцах составила от 22,09 до 58,34 мас. %, что свидетельствуют о высоком содержании хромофорного иона цинка в отработанных электролитах.

Содержание основных компонентов в отработанных электролитах цинкования также уточнялось методами химического анализа: концентрация ионов цинка определялась титриметрическим методом с эриохромом черным Т, ионов аммония и железа – фотоколориметрическим методом, хлорид-ионов методом прямой ионометрии, рН контролировали с помощью иономера лабораторного И-160.1 М. Полученные результаты подтверждают высокое содержание Zn^{2+} в отработанных электролитах (от 17,5 до 76,2 г/л) и, следовательно, свиде-

тельствуют о возможности получения на их основе цинксодержащих пигментов.

Исходя из состава наиболее распространенных цинксодержащих пигментов [2], для осаждения Zn^{2+} были выбраны гидроксид, карбонат и фосфаты натрия. Однако использование в качестве осадителей растворов щелочей нецелесообразно, т.к. при этом происходит образование амфотерного гидроксида цинка, который растворяется при pH более 10,5. При использовании дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 происходит образование кислой соли $Zn(H_2PO_4)_2$, которая является хорошо растворимым соединением. Эти данные были подтверждены лабораторными исследованиями. Поэтому осаждение ионов цинка производили насыщенными растворами карбоната натрия (Na_2CO_3), фосфата натрия (Na_3PO_4) и гидрофосфата натрия (Na_2HPO_4). Полученный осадок подвергался пятикратной декантации с последующей промывкой на фильтре и высушивался при температуре 80°C. Определялись выход осадка и остаточная концентрация Zn^{2+} в фильтрате.

Фазовый состав полученных осадков определялся с помощью рентгенофазового анализа, который проводился на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker (Германия). Установлено, что при использовании в качестве осадителя карбоната натрия образуется основной карбонат цинка $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$. При использовании фосфатов натрия – цинк-аммоний фосфат $(NH_4)Zn(PO_4)$, тетрагидрат ортофосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и пентагидрат пирофосфата цинка $Zn_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ в различных соотношениях в зависимости от исходного состава отработанного электролита и применяемого осадителя (Na_3PO_4 или Na_2HPO_4). Полученные данные подтверждаются ИК-спектроскопией. Инфракрасные спектры поглощения в области 300-4000 cm^{-1} снимали на ИК-Фурье спектрометре NEXUSE.S.P. (ThermoScientific, США).

На основе проведенных исследований и литературных данных в качестве наиболее перспективного осадителя был выбран фосфат натрия, использование которого обеспечивает высокую степень извлечения ионов цинка из отработанных электролитов цинкования и позволяет получить белые пигменты, характеризующиеся высокой коррозионной стойкостью.

В работе были определены наилучшие условия осаждения Zn^{2+} фосфатом натрия. Оптимальный расход осадителя определялся по кривым потенциометрического титрования, которые строили в координатах pH – соотношение эквивалентов осадителя PO_4^{3-} и катиона металла Zn^{2+} ($N_{ос}/N_{кат}$). Для определения точек эквивалентности применялся дифференциальный метод. Наиболее полное осаждение ио-

нов цинка наблюдается при $N_{oc}/N_{кат}=1,6$ с последующим подкислением до $pH=6,9-8,7$.

Исследование влияния температуры на осаждение ионов цинка проводили в диапазоне от 20 до 80 °С. Результаты эксперимента свидетельствуют о нецелесообразности ее повышения, т.к. при увеличении температуры наблюдается снижение выхода осадка и увеличение концентрации ионов цинка в фильтрате.

Большое значение для образования осадка и формирования его структуры имеет продолжительность взаимодействия образовавшегося осадка с маточным раствором (старение осадка). С целью установления влияния времени старения на структуру и свойства образующихся осадков была проведена серия экспериментов. Анализ структуры образцов, полученных из отработанных электролитов цинкования при различном времени старения, проводили с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-5610 LV. Было установлено, что минимальный размер зерен (5-10 мкм) с наиболее однородной кристаллической структурой образуется при времени старения 30 мин.

Таким образом, для осаждения ионов цинка из отработанных электролитов хлораммонийного цинкования фосфатом натрия предлагается следующая последовательность операций:

- дозирование осадителя в отработанный электролит до $N_{oc}/N_{кат}=1,6$, что соответствует $pH = 8,1-9,3$;
- перемешивание;
- подкисление смеси до $pH=6,9-8,7$;
- перемешивание;
- старение в течение 30 мин.;
- промывка осадка до отрицательной качественной реакции на хлорид-ионы;
- фильтрование;
- сушка при температуре 80°С.

Условия термообработки полученных осадков определяли термogravиметрическим анализом, который осуществляли с помощью термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF (METTLER TOLEDO Instruments, Швейцария). На основе полученных термограмм были выбраны следующие температуры термообработки: при осаждении карбонатом натрия 230°С, гидрофосфатом натрия – 430°С, фосфатом натрия – 480°С.

После прокаливания полученных осадков при названных температурах был определен их фазовый и элементный состав. Было установлено, что при использовании в качестве осадителя карбоната натрия образуется оксид цинка (ZnO), фосфатов натрия – фосфат и пи-

рофосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2$ и $Zn_2P_2O_7$. Эти данные также подтверждаются ИК-спектроскопией.

Для подтверждения возможности использования полученных осадков в качестве пигментов (как после сушки, так и после прокаливания) были определены такие их свойства, как маслосмолность (I и II рода) по ГОСТ 21119.8-7, укрывистость по ГОСТ 8784-75, pH водной суспензии по ГОСТ 21119.3-91, белизна по ГОСТ 16873-92.

Маслосмолность I рода составила от 32 до 58 г на 100 г пигмента, маслосмолность II рода – от 70 до 87 г на 100 г пигмента, укрывистость – от 110 до 130 г/м², pH водной суспензии – от 6,5 до 7,5, белизна – от 94 до 97%. Полученные свойства соответствуют требованиям, предъявляемым к пигментам в лакокрасочной промышленности [3, 4].

В настоящее время исследуется влияние примесей, содержащихся в отработанных электролитах цинкования на структуру и свойства получаемых пигментов.

Таким образом, получение пигментов из отработанных электролитов цинкования позволит расширить сырьевую базу производства пигментов, решить проблему импортозамещения, а также снизить воздействие гальванического производства на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

1 Раковская, Е.Г. Исследование возможности замены токсических цианистых электролитов цинкования / Е.Г. Раковская, Н.Г. Занько, О.А. Кудряшова, Л.К. Ягунова // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2016. – Вып. № 214. – С.259–270.

2 Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький. Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960.

3 Горловский, И.А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности / И.А. Горловский, Н.А. Козулин. Л.: Химия, 1980.

4 Пигмент-наполнитель «Каферин»: ТУ РБ 04778771.036-97. – Введ. 05.02.1997; № гос. регистрации 004982 от 03.02.1997.

УДК 541.138

Воробьева Т.Н., проф., д-р хим. наук;

Врублевская О.Н., доц., канд. хим. наук (НИИ ФХП БГУ, г. Минск);

Хмыль А.А., проф., д-р техн. наук;

Кузьмар И.И., ст. науч. сотр., канд. техн. наук (БГУИР, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БИНАРНЫХ ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ ИЗ ГЛИКОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Легкоплавкие сплавы на основе олова и таких металлов как медь, золото, висмут востребованы в качестве бессвинцовых припоев в процессах сборки в приборо-, машино-, авиастроении, в производстве электроаппаратуры, электронной, вычислительной и оргтехники и во многих других отраслях промышленности. Наиболее перспективны легкоплавкие эвтектические сплавы олова с золотом (30 ат. % Sn, смесь Au_5Sn и $AuSn$, $T_{пл}$ 278 °С), олова с медью (99 ат. % Sn, смесь Cu_6Sn_5 и $\beta-Sn$, $T_{пл}$ 232 °С), олова с висмутом (43 ат. % Sn, смесь твердых растворов, $T_{пл}$ 139 °С), однако интерес могут представлять также обогащенные оловом легкоплавкие сплавы с иным содержанием этого металла.

Электрохимическое совместное осаждение металлов из растворов – перспективный метод получения сплавов. В сравнении с металлургическими или вакуумными технологиями он является энерго- и материалосберегающим, позволяет регулировать толщину припоя. Вместе с тем управление составом и структурой сплавов – крайне трудная задача. Для ее решения необходимо регулировать окислительно-восстановительные потенциалы металлов и перенапряжение их выделения на катоде, устойчивость используемых соединений металлов к гидролизу и окислительно-восстановительным превращениям в объеме электролитов и на анодах и др. Для электрохимического осаждения оловосодержащих сплавов перспективны неводные растворители, поскольку при их использовании в процессе электролиза не происходит выделения водорода на катоде, не протекает гидролиз ионов $Sn(II, IV)$. Кроме того, образование комплексных соединений ионов металлов с молекулами растворителей может изменить соотношение электродных потенциалов металлов и условия их массопереноса и разряда на катоде. Особенно перспективно применение гликолевых электролитов, поскольку этилен- и пропиленгликоль (ЭГ и ПГ) – нетоксичные полярные растворители, способные образовывать комплексные соединения со многими ионами металлов. Результаты предыдущих исследований авторов данной работы показали перспективность осаждения оловянных покрытий из ЭГ и ПГ

растворов $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с добавкой борной кислоты [1], поскольку эти растворы обеспечивают высокий (до 93 %) выход по току при скорости роста покрытий до 14 мкм/ч, в них легко исключить образование характерных для олова дендритов и гидролиз Sn(IV) . Методом ИК-спектроскопии было показано, что при растворении $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в гликолях (G) происходит образование ранее неизвестного бидентатного комплексного соединения типа $\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$, в результате чего ослабляется межмолекулярное взаимодействие в среде растворителя, облегчается диффузия и разряд комплексных Sn(II) -содержащих катионов на катоде [1, 2].

Цель данной работы – разработка гликолевых растворов электрохимического осаждения способных к пайке покрытий на основе бинарных сплавов олова с золотом, медью или висмутом, выявление факторов, определяющих фазовый состав сплавов и соотношение в них металлов.

Все испытанные ЭГ и ПГ электролиты содержали в качестве основного компонента рекомендованный в работе [1] кристаллогидрат тетраоксида олова(IV), взятый в большом избытке с учетом разности значений электродных потенциалов олова и золота, меди или висмута. Выбор соединения, в котором олово находится в высшей степени окисления, был продиктован необходимостью предотвратить неконтролируемое восстановление соединений меди, золота, висмута в объеме растворов. Вторым компонентом в растворах были тетрацианоаурат(III) калия (сплав Au–Sn), кристаллогидрат хлорида меди (сплав Cu–Sn), тартрат или цитрат висмута(III) (сплав Bi–Sn). Следует подчеркнуть, что во всех случаях раствор содержал 6–7 % воды, вводимой в составе используемых кристаллогидратов, а также отчасти поглощаемой из воздуха или добавляемой к гликолю в составе концентрированной соляной кислоты (доли миллилитра). При обезвоживании гликолевых электролитов (осушка хлоридом кальция) восстановление металлов практически прекращалось вследствие резкого повышения вязкости и уменьшения электропроводности растворов. Сплавы осаждали на медные или никелевые подложки в гальваностатическом режиме при небольших плотностях тока 5–15 мА/см², температуре 20–50 °С и перемешивании, используя аноды из бронзы (сплав Cu–Sn) или платины.

Подобраны режимы работы и состав ЭГ и ПГ растворов, содержащих $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4]$, обеспечивающих электрохимическое осаждение сплава Au–Sn, состоящего из интерметаллических соединений AuSn и Au_5Sn с суммарным содержанием олова как соответствующим эвтектике (30 ат. %), так и повышенным до 55 ат. % (таблица). Показано, что из водных

растворов получить сплав эвтектического состава крайне затруднительно, поскольку золото в продуктах электрохимического осаждения доминирует. Установлено, что содержание олова в сплаве растет с увеличением плотности тока, понижением температуры и уменьшением количества воды от 50 до 6 масс. %. Скорость осаждения покрытий Au–Sn увеличивается в пределах 1–9 мкм/ч при повышении плотности тока, температуры электролитов от 20 до 35 °С, содержании воды и замене ПГ на ЭГ.

Методом вольтамперометрии показано, что индивидуальные золото(III) и олово(IV) восстанавливаются в две стадии, а совместное выделение золота и олова протекает с эффектом деполяризации восстановления как Au(III), так и Sn(IV), обусловленным образованием сплава Au–Sn. Ранее авторами данной работы было показано, что при совместном восстановлении Au(III) и Sn(IV) из водных электролитов Sn(II) (продукт 1-й стадии восстановления Sn(IV)) расходуется на восстановление Au(I) из AuCN, образованного на катоде на 1-й стадии восстановления Au(III) [2]. По этой причине содержание золота в покрытиях оказывается завышенным. При совместном выделении золота и олова из гликолевых электролитов непроизводительного расхода Sn(II) на восстановление Au(I) не происходит (рис. 1).

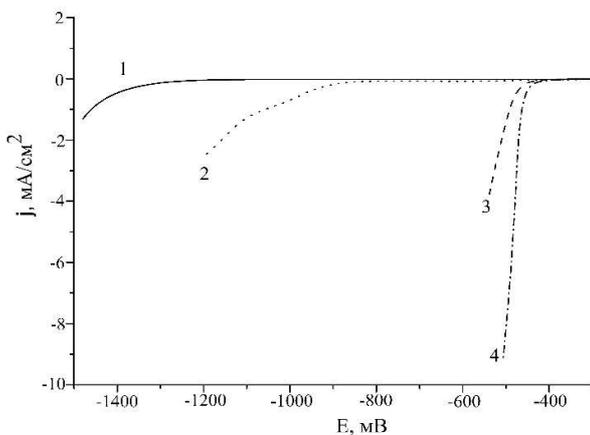


Рисунок 1 - Катодные ветви вольтамперограмм, отражающие поведение медного электрода в ЭГ растворах $K[Au(CN)_4]$ (2), $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (3), при их совместном присутствии (4) и в фоновом ЭГ растворе № 5 (1).

Довольно высокая для неводных электролитов скорость осаждения покрытий из сплава Au–Sn, а также эффект ярко выраженной деполяризации восстановления Sn(IV) и Au(III) из гликолевых электролитов объясняются повышенной скоростью диффузии и разряда катионов $SnCl_2G(H_2O)_2^{2+}$, а также образованием их ассоциатов с анионами $Au(CN)_4^-$.

Определено, что покрытия Au–Sn толщиной 1,0–2,5 мкм имеют хорошую способность к пайке. Так, сплав, осажденный на никелевую основу и содержащий 32–38 ат. % олова, имеет коэффициент растекания припоя ПОС61 0,82–0,89.

**Таблица - Скорость роста покрытий Au–Sn, Cu–Sn и Bi–Sn
из ЭГ и ПГ электролитов, элементный и фазовый состав сплавов**

Плотность тока, мА/см ²	Скорость осаждения, мкм/ч	Элементный состав, ат. %	Фазовый состав
ЭГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O и K[Au(CN) ₄], T = 20 ± 2 °C			
10	1,9	Au – 53; Sn – 47	аморфн.
5	1,0	Au – 59; Sn – 41	AuSn, Au ₅ Sn
ЭГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O и K[Au(CN) ₄], T = 35 ± 2 °C			
10	2,0	Au – 64; Sn – 36	аморфн.
5	1,8	Au – 69; Sn – 31	Au ₅ Sn, AuSn
ПГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O и K[Au(CN) ₄], T = 20 ± 2 °C			
10	2,3	Au – 33; Sn – 67	аморфн.
5	1,2	Au – 37; Sn – 63	AuSn, AuSn ₂ , AuSn ₄
ПГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O и K[Au(CN) ₄], T = 35 ± 2 °C			
10	1,8	Au – 64; Sn – 36	аморфн.
5	1,8	Au – 61; Sn – 39	Au ₅ Sn, AuSn
ЭГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O, CuCl ₂ ·5H ₂ O, T = 20 ± 2 °C			
5	1,8	Cu – 58; Sn – 42	Cu ₆ Sn ₅ , Cu ₁₀ Sn ₃
2	1,7	Cu – 65; Sn – 36	Cu ₆ Sn ₅ , Cu ₁₀ Sn ₃
ПГ раствор SnCl ₄ ·5H ₂ O и BiC ₆ H ₅ O ₇ , H ₃ BO ₃ , T = 20 ± 2 °C			
13	12,5	Bi – 92; Sn – 8	Bi, Sn
4	18	Bi – 93; Sn – 7	Bi, Sn

Показана возможность осаждения из ЭГ и ПГ электролитов качественных покрытий из бронзы, содержащей 35–60 ат. % Sn в составе Cu₆Sn₅ и Cu₁₀Sn₃, с хорошей адгезией к подложке и выходом по току 45–50 % при скорости осаждения 1,4–3,3 мкм/ч. Найдены условия получения из ПГ электролита покрытий Bi–Sn с содержанием олова до 8 масс. % и с высокой скоростью их роста (таблица). Содержание олова в сплавах Cu–Sn и Bi–Sn ниже, чем это соответствует эвтектике, но значительно выше по сравнению с достигаемым при осаждении из водных электролитов.

Результаты исследований методами рентгенофазового анализа, вольтамперометрии и ИК-спектроскопии позволили объяснить причины разного содержания олова в изученных сплавах. Выявлено, что совместное восстановление Sn(IV) и Cu(II) происходит с эффектом деполяризации по отношению к восстановлению обоих металлов вследствие формирования интерметаллических соединений, а CuCl₂ по данным [3] образует с ЭГ комплексное соединение CuGCl₂, сходное по составу с обнаруженным нами для Sn(IV). В результате содержание олова в сплаве высокое (до 60 ат. %), но не достигает соответствующего эвтектике. При получении сплава Bi–Sn восстановление Bi(III) происходит с эффектом деполяризации, а олова(IV) – с эффек-

том сверхполяризации. Это обусловлено отсутствием интерметаллидов в системе олово–висмут, а также тем, что Bi(III) не образует комплексы с ЭГ и ПГ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maltanova, H.M. Electrodeposition of tin coatings from ethylene glycol and propylene glycol electrolytes / H.M. Maltanova, T.N. Vorobyova, O.N. Vrublevskaya // Surf. Coat. Technology. 2014. V. 254. P. 388–397.

2. Воробьева, Т.Н., Мальтанова А.М., Врублевская О.Н. Сплавообразование при совместном электрохимическом осаждении золота и олова из этиленгликолевого и водного электролитов / Т.Н. Воробьева, А.М. Мальтанова, О.Н. Врублевская // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 5. С. 800–807.

3. Knetsch, D. Alcohols as Ligands. III. Complexes of ethylene glycol with some divalent metal halides / D. Knetsch, W.L. Groeneveld // Inorg. Chem. Acta. 1973. V. 7, № 1. P. 81–87.

УДК 621.794.61; 543.559

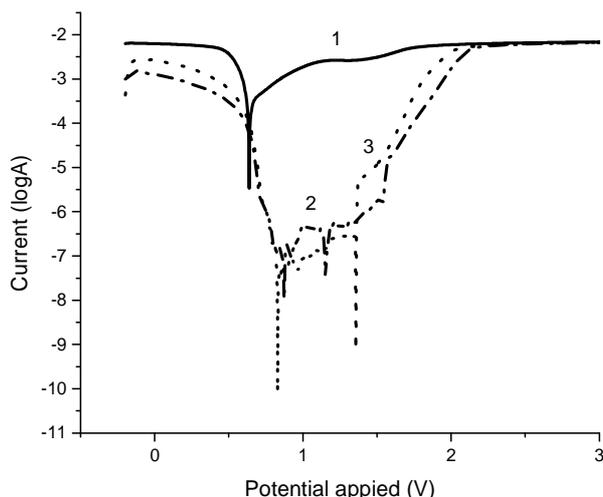
Кешин А.В. асп.; Черник А.А., канд. хим. наук, доц.;
Курило И.И., канд. хим. наук, доц.; А.И. Волков, доц. (БГТУ, г. Минск)

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ
СТРУКТУР НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

Для повышения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов, может быть использован в качестве модифицирующей добавки, внедряемый в структуру анодного покрытия, проводящий полимер на основе полианилина.

Получение модифицированных полианилином анодно-оксидных покрытий на поверхности сплава проводили в электролите состава, моль/дм³: C₆H₅NH₂ – 0,3; H₂SO₄ – 0,5. Процесс проводили в гальваностатическом режиме со стабилизацией по току, при плотности рабочего тока $i=1,25$ А/дм² и напряжении U 26,6 В. Время получения покрытия составляло 20 мин, температура процесса – 20 °С. Все электрохимические исследования проводились на потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT302N.

При проведении электролиза на образцах, выполненных из сплава АМЦ, образуется многослойная пористая структура, представляющая собой оксидную матрицу, поры которой заполнены преимущественно пернигранилином и полимерную пленку, покрывающую поверхность изделия, толщиной до 40 мкм.



1 – чистый алюминий; 2 – анодированный алюминий в растворе H_2SO_4 150 г/дм³;
3 – анодированный алюминий, модифицированный ПАНИ

Рисунок 1 - Анодные поляризационные кривые сплава АМЦ, полученные в 0,05М растворе NaCl

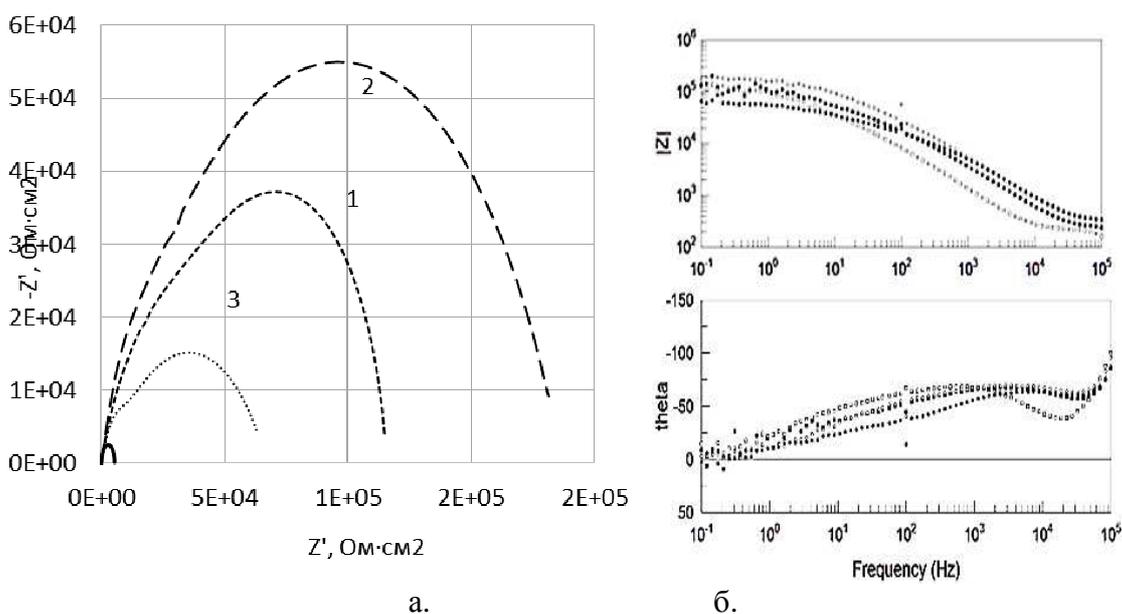
Проводя анализ поляризационных кривых, были рассчитаны скорости протекания коррозионных процессов, а также их параметры. Необработанный алюминий марки АМЦ показал ток коррозии в растворе 0,05М NaCl 0,00452 А, поляризационное сопротивление 40,982 Ом и скорость растворения металла 12,175 мм/год. Алюминий, предварительно подвергшийся анодированию в стандартном сернокислом электролите, продемонстрировал меньшую скорость коррозии - 0,022607 мм/год, ток коррозии снизился до $8,3867 \cdot 10^{-6}$ А, а поляризационное сопротивление возросло до 21242 Ом.

Внедрение полианилина, в структуру оксидного слоя, показало повышение коррозионной стойкости в сравнении со стандартным защитным-декоративным анодированием. Согласно данным, ток коррозии составил $6,6058 \cdot 10^{-6}$ А, что на 21,3 % меньше в сравнении с анодированным образцом, поляризационное сопротивление возросло незначительно, в сравнении в предыдущем опыте и составило 22235 Ом, в свою очередь скорость коррозии также уменьшилась до 0,01587 мм/год.

Для определения влияния полученного защитного покрытия, на сплаве АМЦ, было проведено коррозионное исследование продолжительностью 120 часов.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(x) \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right),$$

где коэффициент диффузии D является заданной функцией реакционной координаты x . Уравнение может быть записано при помощи конечных приращений:



а. б.
 1 – 1 час; 2 – 24 часов; 3 – 120 часов
Рисунок 2 - Импедансные спектры, представленные в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б)

$$\frac{\Delta^2 c}{\Lambda x^2} = D_i^{-1}(x) \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)$$

где D_i – среднее значение $D(x)$ на отрезке Δx_i .

Для интерпретации данных, была использована эквивалентная схема, включающая в себя, сопротивление раствора, сопротивление переноса заряда ($R_{пз}$), емкостью двойного электрического слоя ($C_{дс}$), сопротивление защитной пленки ($R_{п}$) и элемент постоянной фазы ($Q_{п}$) используемый для описания неидеального поведения двойного электрического слоя.

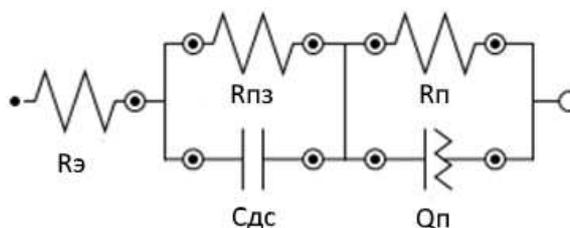


Рис. 3 – Эквивалентная схема, используемая для интерпретации импедансных спектров покрытия Al-Al₂O₃-PANi

Рассчитанные из спектров импеданса параметры эквивалентной схемы для разных времен выдерживания образцов в коррозионной среде, водного раствора 0,05М NaCl приведены в таблице 1. Из рисунка 4 видно, что значение $R_{пз}$ для модифицированного полианилином покрытия скачкообразно изменяется в пределах 20-32 кОм·см² в течении первых суток проведения коррозионного исследования.

Таблица 1 – Параметры элементов эквивалентной схемы

Время выд. ч.	R_3 , Ом·см ²	$R_{пз}$ кОм·см ²	$R_{п}$ кОм·см ²	$C_{дс}$ μФ	$Q_{п}$ пСм см ²
1	16,3	55,5	59,1	1,12	417
24	26,9	37,3	144	2,72	301
120	56,4	23,9	36,9	2,44	610

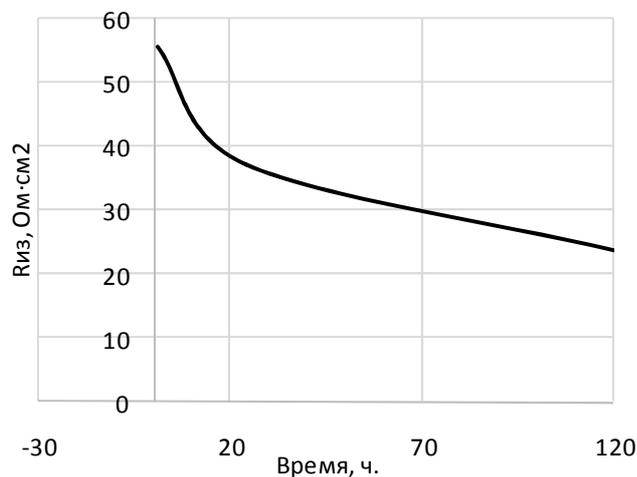


Рис. 4 – Зависимость сопротивления переноса заряда от времени тестирования образцов с полимерным покрытием

Такое резкое колебание может объясняться пробоями в порах, однако в ходе химического взаимодействия полианилина с компонентами коррозионной среды, происходит снижение скорости падения сопротивления переноса заряда за счет перехода перниграницина в форму эмеральдина, который отличается большей, в сравнении с другими формами полимера, электрической проводимостью. В результате чего, перераспределение электрического заряда по поверхности металла, частично компенсирует протекающие в порах коррозионные процессы.

По итогам коррозионных испытаний и данным импедансной спектроскопии, можно заключить, что модифицированные полианилином защитные покрытия, обладают большими, в сравнении со стандартными оксидными покрытиями, защитными свойствами. Внедрение проводящего полимера в структуру оксидной матрицы существенно снижает скорость протекания коррозионного процесса, а полимерная пленка, покрывающая поверхность, обеспечивает механическую защиту от взаимодействия с коррозионной средой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кеше Г. Коррозия металлов. / Кеше Г. – М.: Metallurgy, 1984. 400 с.,

2. Henley V.F. Anodic oxidation of aluminum and its alloys. / Henley V.F.// Pergamon Press, 1982, - 156 p
3. Mattoso L.H.C. Influence of electropolymerization conditions on the molecular weight of polyaniline / Mattoso L.H.C., Faria R.M., Bulhões L.O.S., MacDiarmid A.G. // Polymer. - 1994. - Vol. 35. - № 23. - P. 5104-5108.
4. Тарасевич М.Р. Электрохимия полимеров. / Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И. // Москва: Наука. - 1990. -238 с.

УДК 669.017

Г. Микалаускас, Н. Вишняков, Р. Лукаускайте,
Е. Шкамат, О. Чернашей

(Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Вильнюс)

СОЕДИНЕНИЕ МИКРОКОМПОЗИТНЫХ Cu-Nb ПРОВОДНИКОВ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ СВАРКИ

Компактные магнитноимпульсные установки, которые способны генерировать рекордные магнитные поля до 100 Т, становятся все более востребованными в различных областях научных исследований и в промышленности. Импульсные системы достаточно просты в конструкции и малоэнергозатратны, поэтому доступны более широкому кругу ученых, исследователей и промышленников. Самым важным элементом таких магнитных систем является – соленоид. Наибольшее распространение получили многослойные витые соленоиды. Материалы для проводников витых соленоидов должны обладать очень большой прочностью и хорошей электропроводностью. Магнитные поля свыше 45 Т могут быть сгенерированы только в форме кратковременных импульсов, поэтому проводники должны выдерживать ударные нагрузки и нагрев. Для таких целей в настоящее время применяются 4 вида композитных проводников: Cu-Nb и Cu-Ag микрокомпозиты, GlidCop, CuSS макрокомпозиты [1]. Cu-Nb микрокомпозит в настоящее время считается наиболее подходящим среди упомянутых аналогов из-за своих уникальных качеств. Его прочность достигает до 1,5 ГПа. Данный материал перспективен не только для использования в электромагнитных установках, но и в левитационном транспорте, высоковольтных электролиниях, промышленном оборудовании индукционной сварки, термообработки и других областях. При монтаже таких систем неизбежно возникает необходимость соединения проводников между собой и к выводам

других электрокомпонентов. Так как конструкция большинства соленоидов магнитных установок является секционной, то это подразумевает большое количество соединений проводников [2]. Ко всем контактным соединениям применяются жесткие требования к конструкции, электрическим характеристикам, механическим свойствам и надежности. Оценивая электрические характеристики соединения электрическое сопротивление проводника сравнивается с электрическим сопротивлением соединения. Во всех случаях оно не должно отличаться более чем в 1,5 раза. Надежность электрических соединений зависит от температуры. Такое соединение при протекании номинального тока не должно нагреваться более чем на 95 °С по сравнению с проводником. Если это проводка электролиний, то соединения должны выдерживать нагрузки до 90 % от предела прочности проводника. Если это не подвергаемые нагрузкам растяжения соединения, то они должны выдерживать нагрузки не менее 30 % от предела прочности проводника [3]. Все возможные соединения проводников делятся на неразъемные и разъемные. Одной из важных нерешенных задач в области техники сильных магнитных полей остается надежное неразъемное соединение проводников. Поскольку неразъемные более предпочтительны из-за того, что микрокомпозиционные проводники обладают ограниченной возможностью деформирования, а также из-за ограниченного доступа к соединениям после ввода магнитных систем в эксплуатацию. Все контактные соединения не должны быть слабым звеном в системах. На практике пока применяются только недостаточной надежностью и прочностью обладающие резьбовые и паяные соединения проводников [4]. Хотя наиболее прогрессивными технологиями считаются сварные соединения. Сложность подбора технологии сварки для этой цели заключается в специфике структуры и особенностях производства микрокомпозитов. Структура Cu-Nb микрокомпозитов состоит из медной матрицы в которую вкомпонованы очень тонкие жилки Nb. В принципе технология производства микрокомпозитов схожа на процесс сварки давлением или диффузионной сварки, когда Cu-Nb проволока получается путем многократной пластической деформации материалов. Традиционные методы сварки плавлением не могут здесь применяться из-за неизбежного пережога микрокомпозита, сильного перегрева проводников и потери свойств. Однако данная проблема теоретически может быть решена применяя методы сварки давлением или другие специальные методы. Среди методов сварки электронно-лучевая сварка (ЭЛС) занимает особое место благодаря высокой концентрации мощности в электронном пучке, способности его глубокого

проникновения в металл, высокой скорости сварки, малому количеству вводимой теплоты, отсутствию насыщения расплавленного и нагретого металла газами. В результате достигается высокое качество сварных соединений химически активных металлов и сплавов (Nb, Zr, Ti, Mo, Cu, Ni, Al и др.). Обзор опубликованных результатов научных исследований в данной области продемонстрировал, что экспериментально подтвержденных данных об возможности сварки Cu-Nb микрокомпозитов недостаточно. Поэтому целью данной работы были экспериментальные исследования характеристик ЭЛС сварных соединений и возможностей применения ЭЛС для сварки Cu-Nb микрокомпозитов. Сварка проводников осуществлялась на ЭЛС установке, созданной в Физико-техническом институте НАН Беларуси (г. Минск, Беларусь) на базе энергоблока ЭЛА-15. Вакуум в рабочей камере установки создается диффузионным насосом АВП 400. Уровень вакуума в рабочей камере – $3 \cdot 10^{-3}$ Па. ЭЛС образцов выполнена согласно схеме, представленной на рисунке 1. Использовался расфокусированный электронный луч – диаметр пятна нагрева на свариваемых образцах порядка 5 мм.

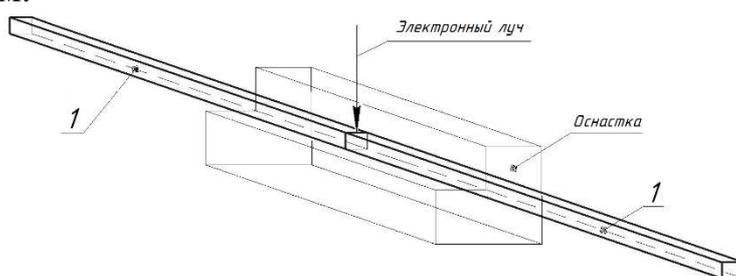


Рисунок 1 – Схема сварки ЭЛС: 1 – свариваемые образцы

Свариваемые образцы нагревались до образования сварочной ванны. Ток луча составлял 12 мА и выключался при достижении полного проплавления. В качестве объекта исследований использовалась Cu-Nb (82 %–18 %) микрокомпозитная проволока сечением 2.4x4.2 мм, предел упругости 830–850 МПа, предел прочности 1120 МПа [4]. Образцы после ЭЛС представлены на рисунке 2. Разница электрических сопротивлений соединения и проводника измерена используя U2810D Digital LCR Meter Tester согласно методике [3]. Электрическое сопротивление проводника 0,009 ом, образца той же длины с соединением 0,013 ом. Разница электрических сопротивлений (коэффициент дефективности) составлял около 1.44, что не превышает рекомендованного для соединений проводников значения.



Рисунок 2 – Внешний вид сварного соединения ЭЛС

Разница нагрева проводника и соединения при прохождении электрического тока зафиксирована с помощью термовизора Flir – E49001. Фиксация изображения велась каждые 30 секунд с момента включения тока. В качестве источника тока использован сварочный выпрямитель ВДУ-305. Образцы со сварным соединением нагревались пропуская 200 А ток. Разница температур нагрева проводника и сварного соединения не превышала 47 °С, что тоже не превышало требуемых для контактных соединений значений. Механические свойства опытных образцов сварных соединений испытывались используя универсальную машину растяжения TIRAtest 2300 с компьютерной системой регистрации данных (погрешность измерений не более 0,5 %). Предел прочности сварного соединения составлял 356 Мпа, что составляет 31,8 % прочности проводника. Основываясь на экспериментальных данных исследований такое сварное соединение и сама технология ЭЛС сварки пригодна для соединения микрокомпозитных проводников, которые не подвержены в процессе эксплуатации нагрузкам растяжения, т.е. которые должны выдерживать нагрузки не менее 30 % предела прочности проводника.

ВЫВОДЫ

Используя электроннолучевую сварку Cu-Nb микрокомпозитных проводников возможно получить сварные соединения с приемлемыми характеристиками. Механические и электрические свойства полученных соединений удовлетворяют минимальным требованиям, которые предъявляются к соединениям проводников.

Авторы статьи выражают благодарность научному сотруднику лаборатории электрофизики ГНУ «ФТИ НАН Беларуси» Юревичу Сергею Владимировичу за оказанную помощь в проведении экспериментов, ЭЛС сварку образцов и технические консультации.

ЛИТЕРАТУРА

1 Shneerson G. A., Dolotenko M. I., Krivosheev S. I. 2006. Strong and Superstrong Pulsed Magnetic Fields Generation. De Gruyter Studies in Mathematical Physics: p. 147-178.

2 Ciazynski D., Duchateau J., Decool P., Libeyre P., Turck B. Large superconductors and joints for fusion magnets. From conceptual design to testing at full scale. Nuclear fusion, Vol 41, Nr. 2, 2001, IAEA: p. 223-226.

3 М.В. Хомяков, И.А. Якобсон. Термитная сварка многопроволочных проводов линий электропередачи и подстанций. 2-е издание. Москва, Госэнергоиздат, 1963. 80 с.

4 Višniakov N, Novickij J, Ščekaturovienė D, Petrauskas A. 2011. Quality Analysis of Welded and Soldered Joints of Cu-Nb Microcomposite Wires. Materials Science. 2011; Vol. 17(1): p. 16-19.

УДК 621.794.4:661.862.22

Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук;
А.В. Пянко, асп.; А.Н. Мурашкевич, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск),

Г.Г. Горох, доц., канд. техн. наук (БГУИР, г. Минск)

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАТРИЧНО-
ПЛЕНОЧНЫХ ХЕМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ
СКВОЗНОГО АНОДИРОВАНИЯ АІ**

Разработка технологий производства современных электронных структур и изделий зачастую связана с усложнением состава предлагаемых материалов, а также с комбинированием физико-химических процессов, используемых на конкретных этапах многостадийного маршрута изготовления финишных многофункциональных устройств. Традиционные физические или химические процессы обработки и модифицирования поверхностей уступают место более сложным физико-химическим процессам, предполагающим протекание целевых химических превращений при активирующем воздействии электрических и магнитных полей, оптического излучения, ультразвука, плазмы и других факторов. Кроме того, среди современных технологических подходов к производству электронных устройств все более весомое значение приобретают самоорганизующиеся процессы формирования целевых структур и материалов на их основе, таких как пористые анодные оксидные пленки и мембраны, пористый кремний, массивы нанокристаллов и другие. Актуальным примером таких процессов, в том числе при производстве и разработке электронных устройств различного назначения, является технология самоупорядоченного роста пористой оксидной матрицы при анодировании алюминия [1, 2].

Целью данной работы являлось получение на поверхности традиционной для микро- и нанoeлектроники кремниевой подложки мно-

гослойной структуры, включающей, во-первых, пористую диэлектрическую матрицу с развитой упорядоченной топологией, и, во-вторых, тонкий функциональный оксидный слой, проявляющий хемочувствительность по отношению к химически активным газам, распределенным в воздушной среде.

Для решения первой задачи в наших экспериментах использовалась электрохимическая технология самоорганизованного роста упорядоченного пористого оксида алюминия при сквозном анодировании субмикронных алюминиевых пленок, напыленных на поверхность кремниевых пластин КЭФ-4,5 или КДБ-10 [3]. Двухстадийное анодирование алюминиевых пленок с исходной толщиной 1-1,5 мкм проводили в 0,3-0,5 М растворах малоновой кислоты в вольтстатическом режиме. Такие условия обеспечивали формирование ячеисто-пористой структуры анодной оксидной пленки со средним диаметром пор в диапазоне 100-200 нм и средним размером ячейки – 500 нм, что благоприятствует конформному нанесению функциональных хемочувствительных покрытий. Другие опробованные режимы анодирования алюминиевых пленок приводили в образованию пор либо заметно меньшего диаметра, например, в щавелевой кислоте, либо существенно большего диаметра, например, в винной кислоте (рисунок 1).

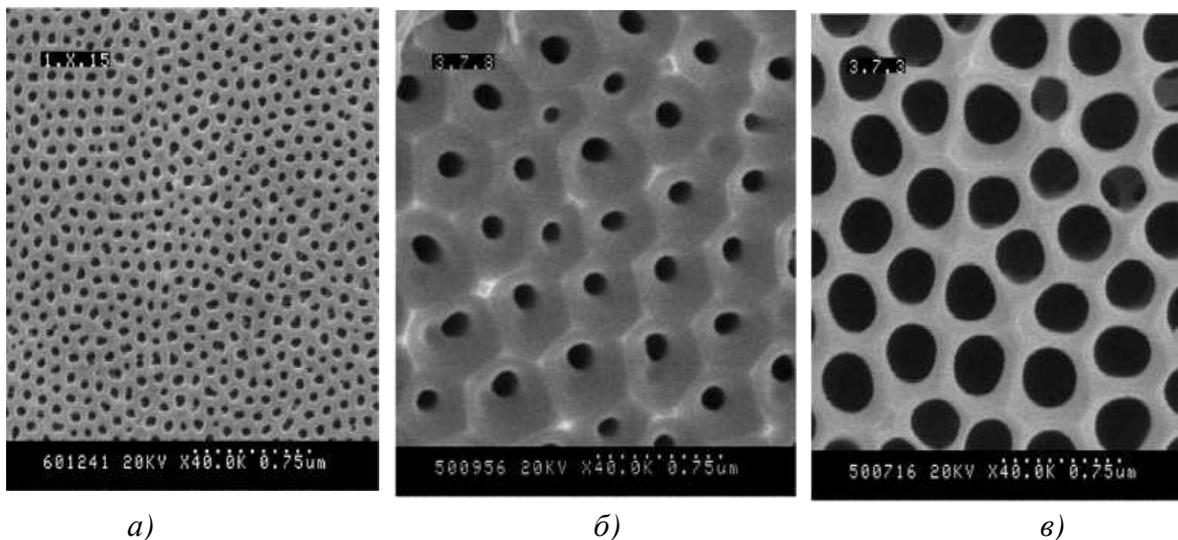


Рисунок 1 – Микроскопические изображения поверхности пленок анодного оксида алюминия, сформированных в растворах щавелевой (а), малоновой (б) или винной (в) кислоты

Для решения задачи формирования функционального пленочного покрытия на основе оксидов ряда металлов, в частности Ti, Sn, W, Mo, Zn и других, в диэлектрической матрице нами использовались как химические, так и электрохимические методы. Нанесение пленок на профилированные подложки осуществлялось, в частности, методами осаждения из пленкообразующих растворов или зольей, молекулярного

и ионного наслаивания, электроосаждения из растворов, электрофоретического нанесения из зольей, ультразвукового осаждения.

В частности, при формировании функционального слоя на основе системы $\text{Sn}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ для металлов использовали различные методы заполнения матричной оксидноалюминиевой структуры. Вначале проводили электрохимическое окисление $\text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^{4+}$ в 1% растворе SnSO_4 на поверхности пористой структуры АОА с осаждением гидроксидов олова(IV) в порах АОА и последующим дегидратационным отжигом. Вторая стадия заключалась в химическом осаждении гидроксида цинка на поверхности сформированного оксида олова (IV) при обработке подложек в 0,01 М растворе ZnSO_4 и 1% растворе KOH . Окончательный отжиг проводили при температуре 750°C в течение 30 мин.

Для формирования пленок TiO_2 на пористую матрицу анодного оксида алюминия нами использовалось нанесение из пленкообразующих растворов или зольей методом либо химического осаждения, либо электрофоретического осаждения. При электрофоретическом осаждении получены пленки островкового типа с блочной структурой. В то же время данные оптической микроскопии позволяют зафиксировать, что пленки полученные методом наслаивания характеризуются повышенной однородностью модификации профилированной поверхности в сравнении с методом обработки в пленкообразующих растворах, для которых в свою очередь использование ультразвука оказывало благоприятное структурирующее воздействие.

Наиболее равномерное заполнение пор матричного анодного оксида алюминия достигнуто нами при получении функциональных пленок методом ионного наслаивания [4] с образованием сплошного функционального покрытия в рамках структур $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ и $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$ (рисунок 2).

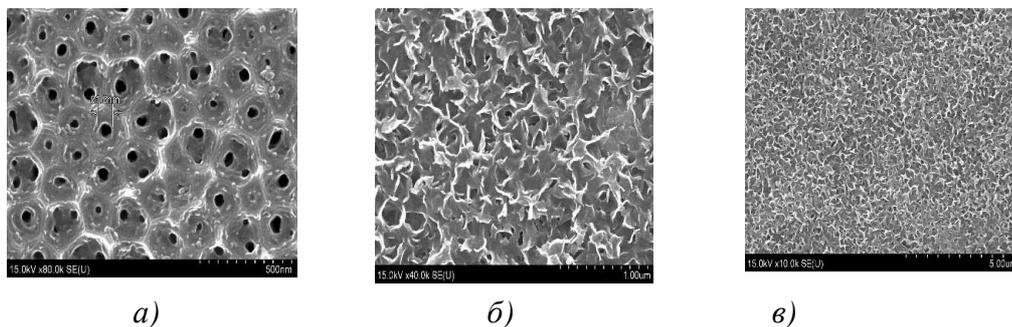


Рисунок 2 – Микроскопические изображения поверхности структур $n\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (а), $n\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$ (б) и $n\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$ (в), сформированных методом химического осаждения (а) или ионного наслаивания (б, в)

С помощью данных ИК-спектроскопии для них подтверждено наличие на поверхности связей Sn–OH, Mo–O–Mo, W–O, Mo–OH. Данные рентгеновского микроанализа указывают на наличие в пленках Mo, W, O. Отсутствие сигналов от атомов олова может быть связано с преобладанием атомов молибдена или вольфрама в пленке, что представляется логичным с учетом того, что оловосодержащие слои, формируются при адсорбции моночастичных ионов Sn^{2+} , а молибден- и вольфрамсодержащие слои – при абсорбции многочастичных полимолибдат- или поливольфрамат- ионов, устойчивых в рабочем диапазоне pH растворов наслаивания.

При изучении температурных зависимостей электросопротивления сформированных структур n-Si/Al₂O₃/TiO₂, Si/Al₂O₃/Sn_xZn_yO_z, n-Si/Al₂O₃/Sn_xMo_yO_z и n-Si/Al₂O₃/Sn_xW_yO_z в диапазоне температур от 20 до 200 °С более стабильные электронно-транспортные характеристики зафиксированы для образцов Si/Al₂O₃/TiO₂, средний температурный коэффициент электросопротивления для которых составил $5,38 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

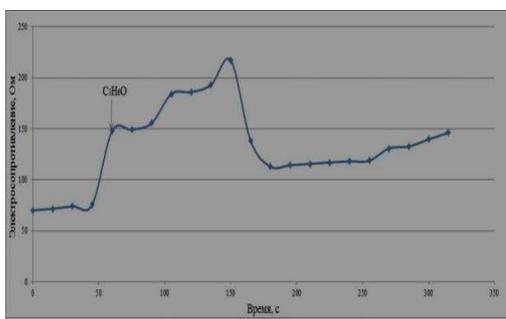


Рисунок 3 – Отклик пленок Sn_xW_yO_z на пары ацетона при температуре 105⁰С

Оксидные структуры на основе олова и молибдена или вольфрама характеризовались существенной нестабильностью омического состояния. При исследовании влияния воздействия паров этилового спирта, уксусной кислоты, ацетона на электросопротивление полученных структур наиболее высокий отклик порядка 180 % зафиксирован на присутствие в воздухе паров ацетона для системы Si/Al₂O₃/Sn_xW_yO_z/Ag (рисунок 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook of Nanotechnology / ed. B. Bhuchan. Springer, Berlin Heidelberg, 2007.
2. Гаврилов С.А., Электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники / С.А. Гаврилов, А.Н. Белов. – М.:Высш. образ., 2009.
3. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application / G. Gorokh [et al.] // Electrochimica Acta. – 2006. – V. 52. – P. 1771–1780.
4. Korotchenkov G., Tolstoy V., Schwank J. Successive ionic layer deposition (SILD) as a new sensor technology: Synthesis and modification of metal oxides. // Measur. Sc. Tech. –2006, № 7. P. – 1861-1869.

УДК 621.357.7

А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук; В.К. Василец, Л.К. Кушнер;
И.И. Кузьмар, канд. техн. наук (БГУИР, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ БЕССВИНЦОВЫХ ПОКРЫТИЙ ПОД ПАЙКУ НА ОСНОВЕ ОЛОВА

В настоящее время одной из актуальных проблем радиоэлектроники остается разработка материалов под пайку, не содержащих свинец. Переход на бессвинцовые технологии – достаточно сложная научная и техническая задача. Необходимо проведение испытаний бессвинцовых паяных соединений на прочность, коррозионную стойкость, совместимость с другими материалами. Некоторые производители в покрытиях контактных площадок печатных плат и выводов компонентов с переходом на бессвинцовую технологию стали применять чистое олово. Однако, при его использовании возникает ряд других проблем, связанных прежде всего со свойствами данного материала, влияющими на надежность и работоспособность оборудования в жестких условиях. В частности, олово быстро теряет способность к пайке, склонно к образованию нитевидных кристаллов, так называемых «усов», и подвержено аллотропическим превращениям при низких температурах («оловянной чуме»).

Известно, что легирование олова позволяет обеспечить требуемые характеристики готовых изделий по хранению и смачиваемости [1]. Сплавы олова имеют сравнительно низкую температуру плавления, хорошо паяются, обеспечивают высокую коррозионную стойкость изделий в различных климатических условиях. Кроме того эти сплавы не разрушаются под воздействием низкой температуры, меньше подвержены самопроизвольному росту «усов» олова.

В данной работе в качестве альтернативы Sn-Pb рассмотрены покрытия сплавами на основе олова: Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Bi и Sn-Ag-Cu. Состав раствора для электроосаждения сплава Sn-Ag: 43 г/л SnSO₄, 1,7 г/л AgNO₃, 196 г/л H₂SO₄, 15,2 г/л CS(NH₂)₂, 2 г/л ЦКН-32, 8 г/л неонола АФ-9-10. Состав электролита для получения покрытия сплавом Sn-Cu: 43 г/л SnSO₄, 10 г/л CuSO₄*5H₂O, 196 г/л H₂SO₄, 15,2 г/л CS(NH₂)₂, 8 г/л неонола АФ-9-10, 2 г/л ЦКН-32. Покрытие сплавом Sn-Bi получали гальваническим путем из электролита состава: 55 г/л SnSO₄, 1,5 г/л Bi(NO₃)₃*5H₂O, 140 г/л H₂SO₄, 8 г/л неонола АФ-9-10, 2 г/л ЦКН-32. Температура электролитов – 18–25 °С. Исследование состава покрытий проводили методом РФА на спектрометре ElvaX.

При формировании покрытия сплавом Sn-Ag на постоянном токе установлено, что при низкой плотности тока (0,3 А/дм²) покрытие

имеет губчатую структуру (рисунок 1). С повышением плотности тока наблюдается формирование неравномерной по величине зерна микроструктуры. Образование различных по размерам кристаллитов, вероятно, связано с тем, что низкая плотность тока не может вызвать появление достаточно большого числа центров кристаллизации и не обеспечивает равномерный рост одновременно всех кристаллических зародышей. Только отдельные кристаллиты беспрепятственно растут в направлении, тангенциальном плоскости подложки. Повышение катодной плотности тока приводит к появлению большего числа центров кристаллизации, их быстрому и относительно равномерному росту как в тангенциальном, так и в нормальном направлении к поверхности подложки. Но так как возможности для роста кристаллов в тангенциальном направлении ограничены ввиду препятствий со стороны соседних растущих кристаллов, то их развитие происходит преимущественно в перпендикулярном направлении к поверхности подложки. В результате появляется сравнительно мелкозернистая структура, но тоже неравномерная. Размер кристаллитов – 5–13,6 мкм.

Повышение катодной плотности тока от 0,3 до 2,0 А/дм² приводит к снижению содержания серебра в осадке от 4,37 до 0,57 масс.% как более электроположительного компонента.

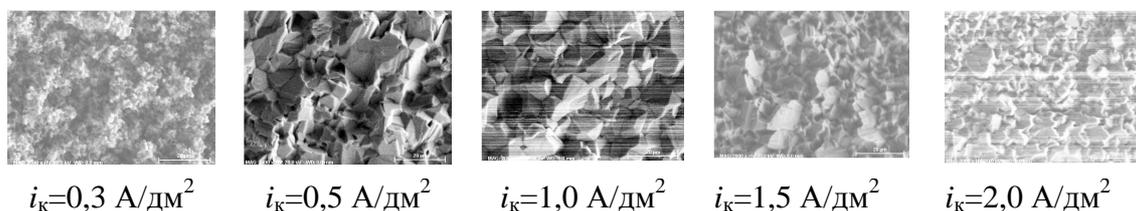


Рисунок 1 – Микрорельеф поверхности покрытий сплавом Sn-Ag

Микрорельеф поверхности и состав осадка оказывают непосредственное влияние на функциональные свойства покрытий. Как представлено в таблице 1, с повышением плотности тока значение контактного электросопротивления R_k падает с 2,84 до 1,51 мОм с незначительным последующим увеличением. Эта зависимость обусловлена изменением шероховатости поверхности. Наименьшее контактное электросопротивление имеют покрытия, полученные при плотностях тока 1,0 А/дм² и 1,5 А/дм². Аналогична ситуация и со смачиваемостью осадков бессвинцовым припоем SAC305. Наилучший показатель коэффициента растекания припоя $K_p=94\%$ был достигнут при $i_k=1,5$ А/дм². Скорость саморастворения покрытия i_c минимальна при этом же значении плотности тока.

Таблица 1 - Свойства покрытий сплавом Sn-Ag

Режим электролиза	Ag, масс.%	R_k , мОм	K_p , % (SAC305)	i_c , г/ч*м ²
$i_k=0,3$ А/дм ²	4,37	2,84	82,50	0,0651
$i_k=0,5$ А/дм ²	2,13	1,87	85,15	0,0599
$i_k=1,0$ А/дм ²	1,11	1,51	89,28	0,0443
$i_k=1,5$ А/дм ²	0,62	1,66	94,00	0,0234
$i_k=2,0$ А/дм ²	0,57	1,97	92,12	0,0573

Таким образом, наиболее предпочтительным является электроосаждение сплава олово-серебро при катодной плотности тока 1,5 А/дм². Микроструктура поверхности сплава Sn_{0,62}Ag мелкокристаллическая, $R_k=1,66$ мОм, $K_p=94$ %, $i_c=0,0234$ г/ч*м².

Высокими функциональными свойствами отличается и свежесосажденное покрытие сплавом Sn-Cu (таблица 2, рисунок 2). Оптимальная плотность тока для осаждения сплава Sn_{3,23}Cu также составляет 1,5 А/дм² ($K_p=94,74$ %, $R_k=1,88$ мОм).

Таблица 2 - Свойства покрытий сплавом Sn-Cu

Режим электролиза	Cu, масс.%	R_k , мОм	K_p , % (SAC305)
$i_k=0,3$ А/дм ²	-	1,82	83,16
$i_k=0,5$ А/дм ²	-	2,19	82,69
$i_k=1,0$ А/дм ²	3,21	3,32	87,72
$i_k=1,5$ А/дм ²	3,23	1,88	94,74
$i_k=2,0$ А/дм ²	-	1,60	94,74

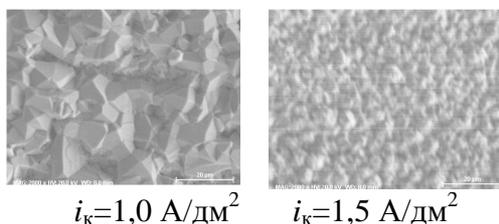


Рисунок 2 – Микрорельеф поверхности покрытий сплавом Sn-Cu

В таблице 3 представлены результаты измерения функциональных свойств покрытий сплавом Sn-Bi. Видно, что контактное электросопротивление растет с повышением плотности тока от 1,53 до 3,06 мОм, что обусловлено изменением шероховатости поверхности, а затем при дальнейшем повышении тока начинает падать, что также связано с изменением микроструктуры (рис. 3). Коэффициент растекания припоя для свежесосажденных образцов составляет 83,49-96,06 %, что соответствует показателю хорошей склонности к пайке.

В связи с тем, что висмут осаждается на предельном диффузионном токе, содержание его в сплаве возрастает с увеличением плот-

ности тока от 0,08 ($i_k=0,5 \text{ А/дм}^2$) до 0,82 масс.% ($i_k=2,5 \text{ А/дм}^2$), снижается до 0,62 масс.% при $i_k=3,0 \text{ А/дм}^2$.

Таблица 3 – Свойства покрытий сплавом Sn-Bi

Режим электролиза	Bi, масс.%	R_k , мОм	K_p , % (ПОС-61)
$i_k=0,5 \text{ А/дм}^2$	0,08	1,53	95,28
$i_k=1,0 \text{ А/дм}^2$	0,09	2,21	96,06
$i_k=1,5 \text{ А/дм}^2$	-	2,81	93,76
$i_k=2,0 \text{ А/дм}^2$	0,23	3,06	86,12
$i_k=2,5 \text{ А/дм}^2$	0,82	2,29	85,63
$i_k=3,0 \text{ А/дм}^2$	0,62	2,10	83,49

Размер зерна осадков, сформированных на постоянном токе, с ростом плотности тока уменьшается от $\approx 5,8 \text{ мкм}$ при $i_k=0,5 \text{ А/дм}^2$ до $\approx 2,5\text{-}5 \text{ мкм}$ при $i_k=2,5 \text{ А/дм}^2$. При плотности тока выше $2,0 \text{ А/дм}^2$ на поверхности покрытий наблюдается пitting.

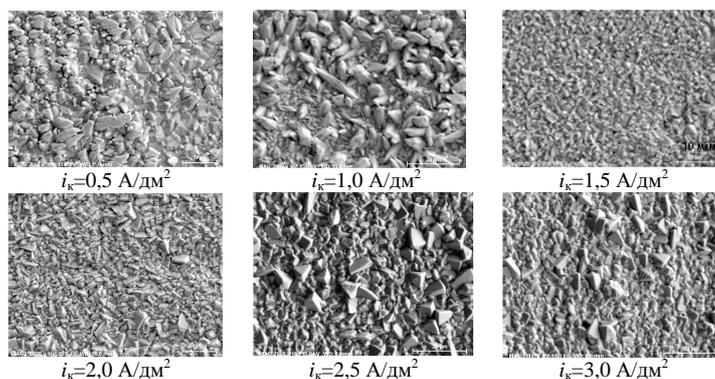


Рисунок 3 – Микрорельеф поверхности покрытий сплавом Sn-Bi

Проводятся предварительные исследования процесса формирования тройного сплава Sn-Ag-Cu из электролита, содержащего пирофосфаты меди, олова и калия, а также дицианоаргентат серебра. Установлено, что состав и свойства покрытия зависят от количественного соотношения компонентов электролита и параметров электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1 Лапина, Л.Н. Применение электролитических сплавов в технологии изготовления электронной техники. Серия: «Материалы» / Лапина Л.Н., Попова Г.Е., Трубочева Г.А. вып. 6(745), М.: ЦНИИ «Электроника», 19

СТРУКТУРА АНОДНО-ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Современные технологии производства электронных устройств подразумевают применение самоорганизующихся процессов формирования целевых структур и материалов на их основе, обладающих параметрами высокой точности.

В качестве перспективных объектов для опто-, микро- и наноэлектроники, сенсоров, газоселективных мембран, фотокатализаторов и других объектов используют микро- и нанопористые матрицы, модифицированные функциональными материалами. Например, для создания прозрачных электропроводящих наноструктур для жидкокристаллических устройств используются процессы самоорганизованного роста упорядоченного анодного оксида алюминия [1].

Предложенная нами технология заключается в создании упорядоченных пористых структур анодированного оксида алюминия, сформированных на стеклянных подложках. Подготовка стеклянных подложек осуществлялась согласно методике [2].

В качестве электролита анодирования использовали раствор щавелевой кислоты. Для управления структурно-геометрическими параметрами образующегося оксида алюминия в электролит анодирования вводили катионные поверхностно-активные вещества: триметилдодециламмоний бромид и диметилбензилдодециламмоний бромид.

Исследование оптических свойств анодного оксида алюминия показало, что при введении катионного поверхностно-активного вещества диметилбензилдодециламмоний бромида оптические свойства анодного оксида алюминия улучшаются по сравнению с добавлением другого катионного поверхностно-активного вещества триметилдодециламмоний бромида.

Изучение морфологии входящих структур в анодный оксид алюминия при помощи ИК-спектроскопии позволило определить, что поверхностно-активные вещества не содержатся в составе анодно-оксидной пленки после проведения электрохимической обработки поверхности, ввиду наличия пиков, характерных для присутствия оксалат-ионов. Следовательно, вводимые поверхностно-активные вещества участвуют лишь в формировании матрицы анодного оксида алю-

миния, а после завершения процесса электрохимической обработки поверхности вымываются водой.

Структура поверхности анодированного оксида алюминия, полученного в присутствии поверхностно-активных веществ, представлена на рисунках 1-2.

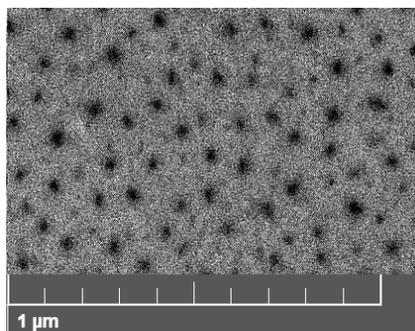


Рисунок 1 - Микрофотография поверхности оксида алюминия, полученного в щавелевой кислоте с применением катионного поверхностно-активного вещества триметилдодециламмоний бромида

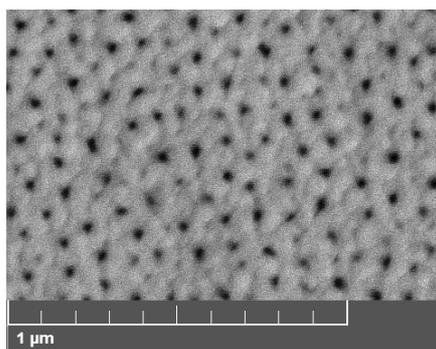


Рисунок 2 - Микрофотография поверхности оксида алюминия, полученного в щавелевой кислоте с применением катионного поверхностно-активного вещества диметилбензилдодециламмоний бромида

На микрофотографии отчетливо наблюдается расположение ячеек и геометрия пор анодированного оксида алюминия. Микрофотографические исследования поверхности позволили установить некоторые параметры анодно-оксидного покрытия, такие как доля пор на поверхности и средний диаметр пор анодно-оксидного покрытия.

Доля пор на поверхности анодированного оксида алюминия, полученного в щавелевой кислоте, составляет 9 %. Добавление катионных поверхностно-активных веществ приводит к уменьшению доли пор на поверхности анодно-оксидного покрытия и составляет 6-7 % для триметилдодециламмоний бромида и 6-9 % для диметилбензилдодециламмоний бромида в зависимости от концентрации структурообразователя. Средний диаметр пор в анодно-оксидной пленке, полученной при анодировании в щавелевой кислоте, составляет порядка 10 – 11 нм. По-разному сказывается на диапазоне рас-

пределения среднего диаметра пор анодного оксида алюминия характер влияния природы поверхностно-активных веществ. Поэтому, добавив катионное поверхностно-активное вещество триметилдодециламмоний бромид, можно увеличить средний диаметр пор анодно-оксидного покрытия до 16 – 18 нм, а при добавлении катионного поверхностно-активного вещества диметилбензилдодециламмоний бромида – от 17 до 24 нм в зависимости от диапазона концентраций добавок.

Таким образом, характер влияния природы поверхностно-активных веществ по-разному отражается на характеристических параметрах и свойствах анодно-оксидных покрытий. Изменяя не только концентрации, но и типы поверхностно-активных веществ, можно управлять параметрами пористой структуры в зависимости от условий получения. Полученные наноструктурированные анодно-оксидные покрытия могут использоваться для производства электрооптических устройств памяти, а также дисплейной техники различного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaguiro P., Stsiapanau A., Hubarevich A., Mukha Y., Smirnov A., Self-organized nanostructured anodic oxides for display applications, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, V. 13, N 3. P. 305-308,(2010)

2. Ресурсосберегающий метод формирования ориентирующих структур для жидкокристаллических приборов / Богомазова Н.В., Жилинский В.В., Черник А.А., Волынец О.С. Безбородов В.С., Жарский И.М. // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26-28 ноября 2014 г.: в 2 ч. – Минск : БГТУ, 2014. – Ч. 2. – С. 241–245.

УДК 541.135

В.Г.Нефедов, проф, д-р техн. наук, зав. каф. ЭиПТ;
Д.Г. Королянчук (УГХТУ, г. Днепр Украина)

КРОКЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Электрохимические процессы протекают на границе раздела фаз. Зачастую их три: твердая (электрод), жидкая (электролит), газообразная (воздух или продукты реакции). При этом кинетику и механизмы процессов часто определяют свойства поверхностей. Эти свойства особую роль играют в перспективных нанотехнологиях, где со-

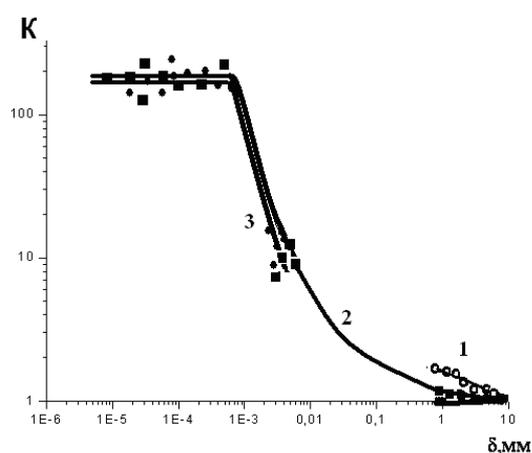
отношение поверхность/объем частицы или изделия очень велики. Такую же значительную роль структура и свойства поверхностей трех фаз играют в коррозионных процессах, когда поверхность металла покрыта тончайшим слоем воды, граничащей с воздухом. Если на сегодня существует значительное количество методов исследования поверхности металлов, то поверхность воды и водных растворов остается «белым пятном» - прямых методов изучения ее свойств и структуры практически нет. Поэтому, о свойствах и структуре поверхности воды судят на основании различных моделей. В результате, например, величины поверхностного потенциала, определенного в разных работах, колеблются от +0,5 до -1,1В [1], а в литературе идет спор о том, кислая поверхность воды или щелочная [2,3]. Однако в большинстве работ авторы склоняются к тому, что на поверхности воды избыточное количество диполей ориентировано кислородом в сторону газовой фазы, что определяет ее положительный поверхностный и отрицательный электрокинетический потенциалы.

Считается установленным, что структура воды состоит из кластеров, в которых молекулы воды объединены водородными связями. Время существования кластеров составляет около 10^{-12} с, они легко размываются в результате теплового движения молекул и возникают вновь. В результате, физико-химические свойства воды значительно отличаются от таковых в гомологическом ряду соединений. Чистая вода отличается высоким электрическим сопротивлением, перенос тока в ней возможен введенными ионами электролита. Аномально высокой электропроводностью отличаются ионы H^+ и OH^- , что объясняется туннелированием зарядов между двумя особым образом ориентированными молекулами воды.

В последнее время появились данные что время существования кластеров на поверхности составляет около 10^{-10} с. Это объясняется избытком энергии на поверхности воздух электролит и большой напряженностью электрического поля в двойном электрическом слое, что стабилизирует кластеры. Кроме того, имеются сведения о существовании гигантских гетерофазных кластеров воды (ГГКВ), размеры которых достигают 10^{-6} м. Нами было предположено, что «длительное» существование гигантских кластеров на поверхности воды должно оказать существенное влияние на физико-химические свойства воды, в том числе на величину электропроводности. Изменение электропроводности поверхности можно выявить, измеряя электропроводность тонких слоев водных растворов электролитов.

Измерения электропроводности осуществлялись двумя способами. 1 - на переменном токе частотой 10кГц с использованием мос-

товой схемы, 2 - на постоянном токе с применением четырехэлектродной ячейки, двух рабочих платиновых и двух измерительных электродов, установленных на фиксированном расстоянии. В качестве электролитов использовались растворы гидроксида натрия, сульфата натрия и серной кислоты. Для исследований были изготовлены ячейки глубиной электролита от 10 мм до 0,01 мкм. Тонкие пленки толщиной менее 0,1 мм фиксировались ПАВ ДС-10; их толщина измерялась интерферометрическим методом. Эксперименты показали, что при наличии свободной поверхности раздела фаз газ–электролит и электролитической генерации H^+ или OH^- - ионов удельная электропроводность превышает таковую, измеренную на переменном токе. Их отношение $\kappa - / \kappa_{\infty} = K$ названо коэффициентом увеличения электропроводности. Зависимость K от толщины слоя раствора NaOH показана на рис.1.



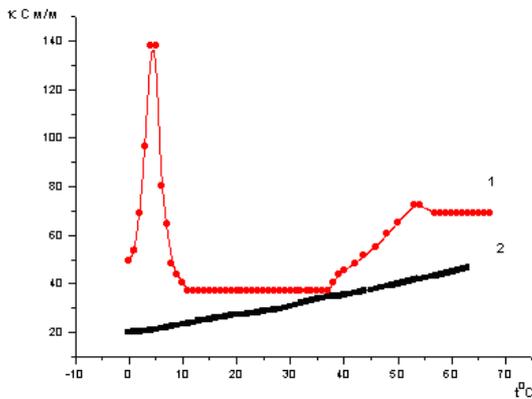
1 – измерения в слое электролита без ПАВ; 2 – измерения в слое электролита с добавкой ДС-10; 3 – измерения на переменном токе.

Рисунок 1 - Зависимость коэффициента увеличения удельной электропроводности от толщины слоя электролита

Из рисунка видно, что в тонких слоях электролита на границе с воздухом при электрохимической генерации OH^- – ионов электропроводность может увеличиваться примерно 100-300 раз. Такой же эффект наблюдался в растворах серной кислоты и сульфата натрия. Необходимо отметить, что ячейке закрытой крышкой или при использовании электрохимической системы $Cu|CuSO_4|Cu$, подобное явление не наблюдалось. Мы связываем аномально высокую электропроводность с переносом зарядов по цепочке водородных связей от одного конца ГГКВ до другого – так называемый крокетный механизм электропроводности.

Поскольку кластеры размываются тепловым движением молекул, было бы логичным предположить, что при повышении температуры вклад крокетного механизма удельной электропроводности в тонких слоях жидкости должен уменьшаться. Зависимость удельной

электропроводности от температуры в растворе 1н серной кислоты глубиной 1мм показана на рис.2.



1 – измерения на постоянном токе; 2 – измерения на переменном токе.

Рисунок 2 - Зависимость удельной электропроводности 1н H₂SO₄ от температуры

Из рисунка видно, что удельная электропроводность слоя кислоты толщиной 1мм с открытой поверхностью выше удельной электропроводности измеренной на переменном токе, при этом температурная зависимость нелинейная. Максимум электропроводности наблюдается при температуре 4°C, что соответствует не самой правильной, а самой плотноупакованной структуре воды.

Строение поверхности воды определяет знак и величину

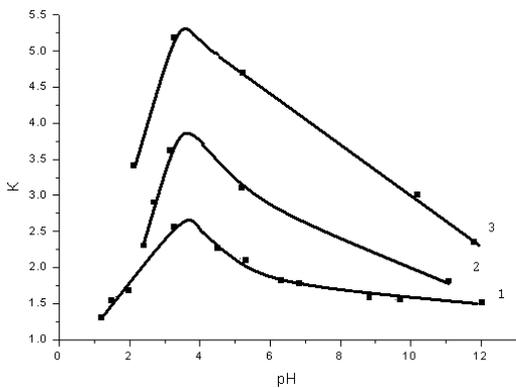


Рисунок 3 - Зависимость коэффициента увеличения удельной электропроводности от величины рН при ионной силе:
1 – 1.5; 2 – 0.75; 3 – 0.15

электрокинетического потенциала всплывающих газовых пузырей. Из литературы известно, что электрокинетический потенциал в слабощелочных растворах и воде имеет отрицательный заряд и принимает положительную величину в кислых растворах. Изоэлектрическая точка лежит в пределах рН 3-4. Изменение строения ДЭС водных растворов должно сказаться и на величине поверхностной проводимости. Были проведены эксперименты по оценке удельной электропроводности смеси электролитов NaOH-Na₂SO₄-H₂SO₄ при разных рН, но с одинаковой ионной силой раствора. Зависимость коэффициента увеличения электропроводности от рН показано на рис. 3. Зависимость К от толщины слоя раствора NaOH показана на рис.1.

Из рисунка видно, что в тонких слоях электролита на границе с воздухом максимум электропроводности наблюдается в изоэлектри-

ческой точке при pH 3-4, когда собственный заряд поверхности равен нулю.

Была также исследована зависимость удельной электропроводности тонких слоев электролита от состава раствора. Показано, что она зависит не от радиусов гидратированных ионов, а от величины изменения их энтальпии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пафенюк В.Н. Поверхностный потенциал на границе водный раствор-газовая фаза / В.Н. Пафенюк // Коллоидный журн. – 2002. – Т.64. №5. – С.651–659.
2. Buch V. Water surface is acid / V. Buch, A. Milt, et al // Proceedings of National Academy of Sciences. – 2007. – Vol.104, 7342.
3. James K. Beattie. Comment on Autoionization at the surface of neat water: is the top layer pH neutral, basic, or acidic? by / R. Vacha, V. Buch, A. Milet, J. P. Devlin and P. Jungwirth, Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – P.9, P. 4736 // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – P.10, P. 330–331.

УДК 541.546

*Кошель Н.Д., проф., д-р хим. наук;

*Смирнова Е.В., доц., канд. техн. наук;

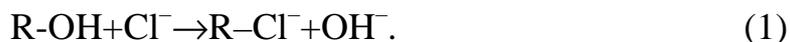
**Костыря М.В., ст. науч. сотр., канд. техн. наук
(*Украинский государственный химико-технологический

университет, г. Днепр, Украина;

**Институт транспортных систем и технологий
НАН Украины, г. Днепр, Украина)

ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА НА АНИОНАХ В СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Ионный обмен есть одна из наиболее распространенных технологий очистки воды в промышленных масштабах. Механизм процесса заключается в обмене ионами между твердофазным ионообменным материалом и водой с примесями растворенных солей. Например, при пропускании через анионит воды, содержащей NaCl, из раствора поглощаются анионы Cl⁻, а в раствор переходят гидроксильные ионы:



После насыщения анионита ионами Cl⁻ его подвергают регенерации концентрированным раствором NaOH, и материал восстанавливается в рабочей OH-форме.

Скорость обменного процесса зависит от нескольких факторов. Наибольший вклад в сопротивление переноса дает стадия диффузия ионов в твердой фазе. В [1] на примере катионитовой смолы Ку-2-8 было впервые экспериментально показано, что наложение слабого электрического поля, на уровне 1-3 В/см, обеспечивает значительное ускорение обменных процессов на стадии регенерации ионита. Механизм ускорения связан с возникновением в направлении поля электромиграционной составляющей скорости движения ионов.

Изучали кинетику ионного обмена на анионитах НА-2ФН и Purolite A-400 в лабораторных колонках с системой контроля состава раствора по электропроводности.

Экспериментальная установка и условия опытов.

В опытах использовали порции ионита массой 50-60 г. Схемы устройства лабораторных колонок показаны на рис. 1.

Измерения проводили в ячейке b сечением полукамеры 8,9 см² и общей высотой слоя ионита в двух камерах 8 см. Смолу насыщали в течение 12 часов в 1 л раствора 1М NaOH. Затем слой промывали дистиллированной водой путем прокачки со скоростью 1 л/час. Ток через колонку пропускали от внешнего источника регулируемого постоянного напряжения. Использовали плотности тока до 2 мА/см². В качестве анода использовали платинированный титан

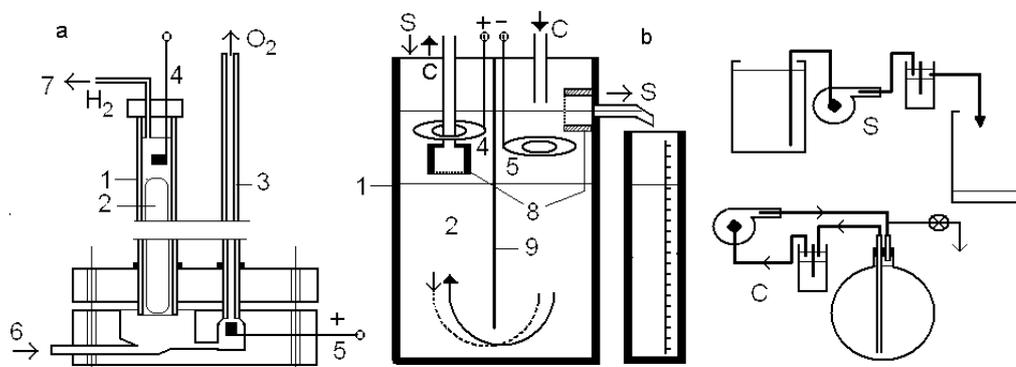


Рисунок 1 - Схемы конструкции лабораторных колонок для изучения ионного обмена в слабых электрических полях

Удельную электропроводность раствора измеряли на постоянном токе в четырехэлектродной ячейке. Температуру растворов измеряли с точностью 0,2° С. Модельные растворы состояли только из двух компонентов – NaOH и NaCl. В процессе обмена их суммарная молярная концентрация сохраняется постоянной. Проводимости NaOH и NaCl различаются, что позволяет использовать электропроводность для определения состава раствора.

В алгоритме обработки данных использовали рассчитанные по уравнениям Робинсона-Стокса и справочные данные по электропроводности. Конечным результатом расчетного алгоритма была нелинейная зависимость доли NaCl в смешанном растворе, $\alpha_S = C_S / C_{SA}$, от его удельной электропроводности χ_{SA} :

$$\chi_{SA} = C_{SA} \cdot \alpha_S \left[\lambda_S^0 - k_S \cdot \sqrt{C_{SA} \cdot \alpha_S} \right] + C_{SA} \cdot (1 - \alpha_S) \cdot \left[\lambda_A^0 - k_A \cdot \sqrt{C_{SA} \cdot (1 - \alpha_S)} \right], \quad (2)$$

где C_{SA} – суммарная концентрация раствора, λ_S^0, λ_A^0 – предельные эквивалентные проводимости NaCl и NaOH, k_S, k_A – соответствующие константы в уравнении Кольрауша $\lambda = \lambda^0 - k \cdot \sqrt{C}$. Все перечисленные параметры как функции температуры аппроксимированы многочленами третьей степени. Решение уравнения находили путем компьютерной обработки результатов измерений на пробах.

Динамика изменения концентраций в процессе извлечения хлор-ионов. На рис. 2 приведены результаты опыта в проточной схеме S при пропускании 0,02М раствора NaCl.

После достижения максимума концентрации щелочи устанавливается квазистационарный режим, когда скорость обменной реакции постепенно снижается только из-за изменения транспортных свойств самого ионита. Этот участок и дает информацию о кинетике процесса ионного обмена. В максимуме степень преобразования составляет ~ 55%, так как сочетание общей высоты слоя 8 см и скорости 1,3 см/мин недостаточны для полного поглощения хлорид-ионов.

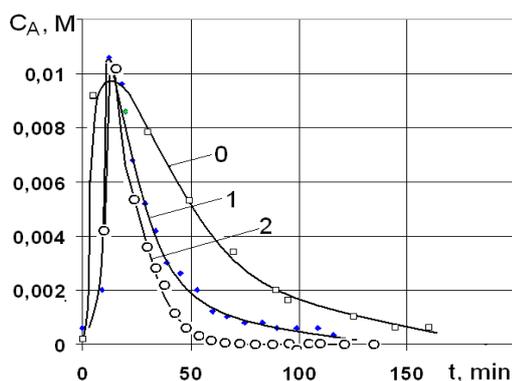
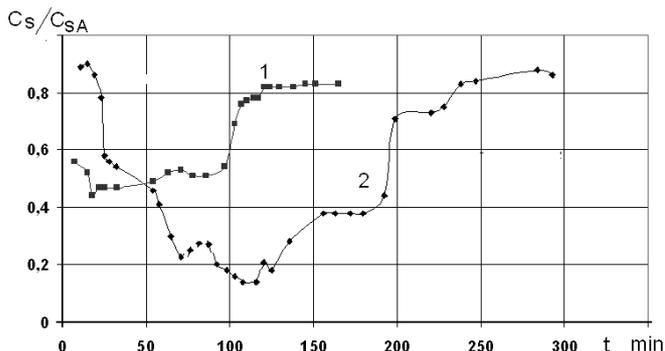


Рисунок 2 - Динамика изменения концентрации щелочи на выходе колонки.

Числа на графиках – значение плотности тока, мА/см². Purolyt A-400.

Как видно на рис. 2, анионит Purolyt A-400 при наложении слабого постоянного электрического поля снижает обменную емкость. На анионите АН-2ФН наблюдается другая динамика процесса ионного обмена (рис. 3).



1 – без тока, 2 – ток 20 мА.

Рисунок 3 - Поглощение NaCl из раствора 0,02 М ионитом АН-2ФН. Динамика изменения доли NaCl в растворе на выходе колонки. Проток 19 см³/с.

Вначале фиксируется основной участок кривой с приблизительно постоянной степенью извлечения хлор-ионов $(1-\alpha_S)=(1-C_S/C_{SA}) \sim 0,5$. В конце этого участка наблюдается скачок до уровня $\alpha_S \sim 0,8$. Момент возникновения скачка на короткой экспериментальной колонке можно определить как «время до проскока». При наложении электрического поля на основном участке средняя глубина извлечения хлор-ионов $(1-\alpha_S)$ увеличилась почти в два раза – до значений 0,2-0,3. Также в 2 раза увеличилась и длительность работы, т.е. время до проскока. Этот весьма значительный положительный эффект соответствует возрастанию динамической обменной емкости до уровня, приближающегося к теоретическому значению.

Различие в реакции двух типов анионита на воздействие электрического поля пока не находит рационального объяснения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М. Регенерация ионита в электрическом поле в ионообменной колонке. Экспериментальные результаты. *Вопросы химии и химической технологии*. 2008, **5**, 147–149.
2. Кошель Н.Д., Пиниэлле И.Д., Сазонова В.А. Кондуктометрический анализ растворов двухкомпонентных электролитов. *Электрохимия*. 1996, **32**(11), 1348–1353.
3. Робинсон Р., Стокс Р. *Растворы электролитов*. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 646 с.
4. Washburn E.W. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. *National research council of the USA*. 2003, **6**(N-Y), 511.
5. *Справочник химика*. М-Л: Изд-во «Химия», 1965, **3**, 1008 с.

А.С. Каташинский, И. С. Макеева,
В. Г. Хоменко, В.З. Барсуков

(Киевский Национальный Университет Технологий и Дизайна, Украина)

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ШПИНЕЛИ $MnCo_2O_4$

Поиск доступных и эффективных катализаторов для кислородного электрода топливного элемента и металл – воздушных источников тока является актуальной проблемой автономной энергетики.

Квантово-химические расчеты электронной структуры могут обеспечить важную информацию к экспериментальным данным об особенностях электронного строения вещества. Анализ квантово - химических кластерных моделей полезен как для объяснения свойств существующих материалов, так и для прогнозирования адсорбционных и каталитических свойств новых соединений.

Оксиды переходных металлов, и особенно смеси нескольких оксидов, например шпинели $NiCo_2O_4$, $FeCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$ образуют существенную неоднородность поверхности, легко адсорбируют кислород на поверхности [1] и, как показывают экспериментальные исследования, могут демонстрировать значительный каталитический эффект [2].

Геометрическая и электронная структура кристалла $MnCo_2O_4$ моделировалась кластером $MnCo_2O_{11}H_{13}$. Неэмпирические квантово – химические расчеты структурных параметров, распределение электронной плотности в кластере $MnCo_2O_{11}H_{13}$ и адсорбционных комплексах (АК) кислорода и его соединений рассчитаны с использованием формализма самосогласованного поля МО ЛКАО Хартри-Фока-Рутана в 6-31 базисе функций Гаусса [3].

В качестве адсорбционных центров Z выбраны катионы кобальта Co_1 и Co_4 плоскости (001). Квантово – химические расчеты выполнены с полной оптимизацией всех структурных параметров. Точность оптимизации структурных параметров определялась максимальным значением 10^{-5} Хартри/Бор производных энергии по декартовым координатам. Полная энергия кластера и адсорбционных комплексов рассчитывалась с точностью 10^{-5} а.е.э.

Энергия адсорбционной связи $\Delta E_{адс}$ рассчитывалась как разница полной энергии адсорбционного комплекса $E_{ак}$ и суммы энергий кластера $E_{кл}$ и адсорбата $E_{ад}$:

$$\Delta E_{адс} = E_{ак} - (E_{кл} + E_{ад}).$$

Из результатов расчетов следует, что на поверхности молекулярного кластера могут образовываться промежуточные комплексы кислорода $K27-O_2$ и его соединений (табл.1, 2).

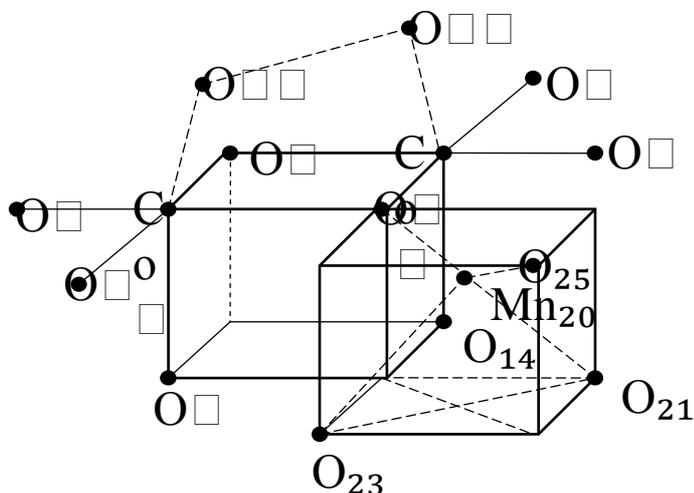


Рисунок - Модель адсорбционного комплекса $MnCo_2O_{11}H_{13}-O_2$

Показано, что в исследуемых АК вследствие взаимодействия между адсорбатами O_2 , O_2H , H_2O_2H , $2H_2O$ и кластером изменяются межъядерные расстояния и происходит перераспределение электронной плотности между связями и силовыми центрами. Изменение свойств окружения активных центров является причиной изменения их адсорбционных и каталитических свойств.

Физическая адсорбция кислорода. Из результатов расчетов следует, что в модели физической адсорбции молекула $O_{2адс}$ теряет 0.033 е электронной плотности. Поэтому происходит стабилизация связи $O_{28}-O_{29}$, что количественно проявляется в уменьшении ее длины до 1.189 Å. Равновесная длина адсорбционной связи $R(Co_4-O_{29}) = 2.344$ Å, энергия связи $\Delta E_{адс}$ не превышает -29.401 кДж/моль. Благодаря явлению физической адсорбции в приповерхностном пространстве катализатора увеличивается концентрация молекул атмосферного кислорода, в результате этого увеличивается частота столкновений молекул кислорода с активными центрами и ускоряются процессы хемосорбции и катализа.

Хемосорбция кислорода. В процессе первой стадии каталитической реакции восстановления кислорода $2Z + O_2 \rightarrow 2ZO_2$ молекула кислорода адсорбируется в форме изогнутого фрагмента. Между адсорбированной молекулой и катионами кластера (рис.) образуются две неравноценные адсорбционные связи: сильная донорно-акцепторная $Co_4 - O_{29}$ и слабая электростатическая $Co_1 - O_{28}$ (табл.1). Дополнительный вклад в стабилизацию связи между кластером и $O_{2адс}$ вносит

поляризованная ковалентная связь $O_{28} - O_5$ (параметры связи: $R(O_5-O_{28}) = 1.484 \text{ \AA}$, $p(O_5-O_{28}) = 0.754$).

В результате обратного $3d\pi-2p\pi$ взаимодействия с $3d-AO$ катиона кобальта на свободную $2p\pi-MO^*$ молекулы $O_{2адс}$ смещается $d\pi$ -электронная плотность. Увеличение заселенности $2p\pi - MO^*$ в $O_{2адс}$ вызывает дестабилизацию связи $O_{28} - O_{29}$ и переход молекулы $O_{2адс}$ в возбужденное состояние. Дестабилизация связи $O_{28} - O_{29}$ количественно проявляется в ее значительном удлинении и уменьшении порядка связи $p(O_{28} - O_{29})$ (табл.1). Хемосорбированная молекула кислорода по отношению к кластеру проявляет акцепторные свойства, в результате этого на $O_{2адс}$ смещается электронная плотность порядка $-0.501 e$.

Таблица 1 - Равновесные длины связей $R(A-B)$, \AA и соответствующие им порядки связей $p(A-B)$ в адсорбционных комплексах

Комплексы	Связь $O_{28}-O_{29}$		Связь Co_1-O_{28}		Связь Co_4-O_{29}	
	$R(O_{28}-O_{29})$	$p(O_{28}-O_{29})$	$R(Co_1-O_{28})$	$p(Co_1-O_{28})$	$R(Co_4-O_{29})$	$p(Co_4-O_{29})$
K27- O_2	1.486	0.787	2.871	-	1.938	0.386
K27- O_2H^-	1.513	0.734	1.963	0.375	1.963	0.304
K27- H_2O_2	1.439	0.838	2.112	0.097	2.339	0.153
K27- $H_2O_2H^-$	2.459	-	1.953	0.321	1.898	0.506
K27- $2H_2O$	2.725	-	1.984	0.245	2.120	0.231

Вторая стадия реакции $2ZO_2 + 2e^- + H^+ \rightarrow 2ZO_2H^-$ характеризуется увеличением вклада ковалентной составляющей в адсорбционные связи Co_1-O_{28} и Co_4-O_{29} , а также значительным увеличением энергии адсорбции. Это является следствием включения в состав АК двух электронов. В образованной в результате реакции $2ZO_2H^- + H^+ \rightarrow 2ZH_2O_2$, молекуле H_2O_2 под действием электрического поля присоединенного протона происходит перераспределение электронной плотности. Вследствие этого стабилизируется связь $O_{28}-O_{29}$ и значительно дестабилизируется связь между полученной молекулой H_2O_2 и кластером (табл.1, 2).

Вследствие неоднородности поверхности между адсорбционными центрами и хемосорбированной $O_{2адс}$ образуются связи разной энергии, что делает возможным протекание параллельных реакций восстановления кислорода по 2-х электронному и 4-х электронному механизмам.

При малых значениях $\Delta E_{адс}$ образованная молекула H_2O_2 десорбируется, т.е. процесс восстановления кислорода происходит по 2-х электронному механизму и заканчивается на стадии образования перекиси водорода; при больших значениях $\Delta E_{адс}$ процесс восстановления кислорода происходит по 4-х электронному механизму в соответствии с прохождением реакций:

- 1) $2Z \text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- + \text{H}^+ \rightarrow 2Z \text{H}_2\text{O}_2\text{H}^-$
- 2) $2Z \text{H}_2\text{O}_2\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2Z \text{H}_2\text{O}_2\text{H}_2 \rightarrow 2Z + 2\text{H}_2\text{O}$.

В комплексе K27- $\text{H}_2\text{O}_2\text{H}^-$ равновесное расстояние между атомами кислорода в $\text{O}_{2\text{адс}}$ превышает 2.459 Å, что свидетельствует о диссоциации связи O-O в $\text{O}_{2\text{адс}}$ (табл.1). Процесс восстановления кислорода заканчивается на стадии образования двух молекул H_2O , которые адсорбированы на разных адсорбционных центрах (табл.1).

Таблица 2 - Энергия адсорбционной связи $\Delta E_{\text{адс}}$, кДж/моль

Энергия адсорбции	Адсорбаты				
	O_2	O_2H^-	H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}\dots\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O}$
$\Delta E_{\text{адс}}$	-191,655	-529,83	-134,946	-493,57	-247.314

Прохождение реакций по 2-х и 4-х электронным механизмам дает возможность объяснить экспериментально установленное количество электронов (3,7 e) электрохимического восстановления кислорода на поверхности MnCo_2O_4 .

Выводы

1. Основной причиной активации хемосорбированной молекулы кислорода является смещение электронной плотности с поверхности катализатора на $\text{O}_{2\text{адс}}$.

2. При небольших значениях энергии адсорбции H_2O_2 кислород восстанавливается по 2-х электронному механизму до образования перекиси водорода; при больших значениях энергии адсорбции H_2O_2 восстановление кислорода происходит по 4-х электронному механизму до образования воды. Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными, представленными в работе [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Крылов, В. Ф. Киселев. Адсорбция и катализ на переходных металлах и их оксидах - М. : Химия, 1981. – 288 с.
2. Khomenko, K.V. Lykhnytskyi, V.Z. Barsukov. Oxygen reduction at the surface of polymer/carbon and polymer/carbon/spinel catalysts in aqueous solutions // *Electrochim. Acta.* – 2013. – V. 104– p.391–399.
3. <http://clssic.chem.msu.su./gran/games/index.html>

**АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ
С МЕМБРАНОЙ ВНУТРИ ПОРИСТОГО ЭЛЕКТРОДА
С ПРОТОКОМ РАСТВОРА ВДОЛЬ ТОКОПОДВОДА**

При теоретическом анализе двумерного распределения концентрации электроактивного компонента, тока и потенциала внутри проточного пористого электрода с протоком раствора вдоль токоподвода (flow-by porous electrode, FBPE) часто используются два варианта упрощенных граничных условий: равномерное распределение вдоль направления протока раствора габаритной плотности тока $i_g(y)=\text{const}$ и потенциала на границе пористого электрода с мембраной $E_m(y)=\text{const}$. Области применимости первого условия недавно проанализированы в работе [1]. Показано, что это допущение справедливо лишь при определенном условии: малой степени обеднения раствора внутри FBPE – в частности, при низкой средней плотности тока или высокой скорости протока раствора, либо при преобладании побочного катодного процесса выделения водорода. При всех других режимах электролиза габаритная плотность тока не является постоянной и, как правило, уменьшается вдоль протока раствора.

Допущение $E_m(y)=\text{const}$, как правило, использовалось при анализе режима диффузионного предельного тока (см., например, работу [2]). Теоретического обоснования этого допущения в работе не приводится. Ссылка на экспериментальные данные также не является убедительной. Во-первых, экспериментальные условия существенно отличаются от упрощенной модели за счет наличия дополнительных факторов, влияющих на распределение потенциала и тока внутри FBPE (омическое сопротивление разделительной мембраны, анолита и анодная поляризация [3]). Во-вторых, примерное постоянство потенциала на границе с мембраной в работе [4] наблюдалось при очень малых степенях извлечения целевого компонента за проход раствора внутри пористого электрода (всего 1-6 %), т.е. в условиях очень далеких от режима предельного тока. С этой точки зрения интересно без использования априорных допущений о распределении габаритной плотности тока проанализировать профили распределения потенциала на границе FBPE с мембраной при различных токовых нагрузках и определить область применимости указанного выше граничного условия. Эта задача и является целью данной работы.

Как и ранее, мы будем рассматривать FBPE в форме параллелепипеда: вектор тока параллелен оси X, а направление протока раство-

ра – вдоль оси Y. Математическая постановка задачи и метод ее численного решения описаны в [1, 5]. На рис. 1а, б приведены расчетные профили распределения вдоль направления потока раствора относительной габаритной плотности тока $i_g/i_{g,av}$, а также потенциала E_m на границе ФВРЕ с мембраной при различных токовых нагрузках. В подписи к рисунку указаны численные значения параметров электрода и суммарной катодной поляризационной кривой (целевая окислительно-восстановительная реакция и побочный процесс выделения водорода).

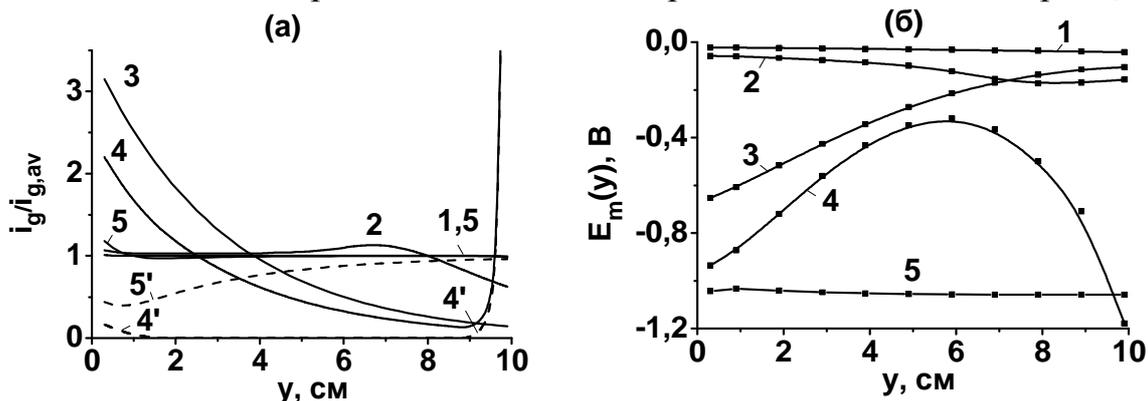


Рисунок 1 - Профили распределения вдоль направления потока раствора относительной габаритной плотности тока (а) и потенциала ФВРЕ на границе с мембраной (б) для различных токовых нагрузок $i_{g,av}$ (mA cm^{-2}): 1–20; 2–40; 3–48; 4,4'–76,8; 5,5' –200. Пунктирными линиями 4' и 5' показано распределение тока побочной реакции выделения водорода

Численные значения параметров расчета: толщина электрода (вдоль оси X) – 0,5 см, длина (вдоль оси Y) – 10 см, глубина – 1 см, удельная поверхность – 30 cm^{-1} , эффективная проводимость пористого материала – $250 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, раствора – $0,1 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Скорость потока раствора $m_v = 0,5 \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$; исходные концентрации окисленной и восстановленной форм – $10^{-5} \text{ M cm}^{-3}$. коэффициент массопереноса $1,11 \cdot 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$. Кинетические параметры целевой и побочной реакций: $E_{eq1} = 0$, $i_{01} = 10^{-2} \text{ A cm}^{-2}$, $z_1 = 1$, $\alpha_1 = 0,5$, $E_{eq,H} = -0,7 \text{ V}$, $i_{0,H} = 10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$, $z_2 = 1$, $\alpha_2 = 0,5$.

Как уже отмечалось ранее в [1], при малой габаритной плотности тока (кривые 1 рис. 1) и небольшом снижении концентрации окислителя (около 1,7 раза) распределение $i_g(y)$ практически идеально равномерно. Значения $E_m(y)$ в этом случае также практически постоянны, слабо увеличиваясь от -22 мВ до -42 мВ в направлении потока раствора. При увеличении $i_{g,av}$ до 40 mA cm^{-2} (кривые 2 рис. 1) наблюдается немонокотный профиль катодной поляризации на границе с мембраной: вначале (на участке примерно равномерного распределения i_g) абсолютная величина катодной поляризации растет от -58 мВ до -170 мВ, а затем (на участке спада $i_g(y)$) постепенно снижается до -158 мВ. Пористый электрод в этом случае оказывается наименее поляризованным в зоне подачи раствора.

При дальнейшем росте $i_{g,av}$ описанная тенденция изменения профилей $i_g(y)$ и $E_m(y)$ заметно усиливается: участок постоянства $i_g(y)$ и, соответственно, рост $E_m(y)$ резко сокращается, а область монотонного снижения i_g вдоль протока раствора (и, соответственно, снижения катодной поляризации E_m) расширяется.

При $i_{g,av}=48 \text{ mA cm}^{-2}$ внутри пористого катода достигается режим предельного тока. Он характеризуется экспоненциальным уменьшением концентрации окислителя и габаритной плотности тока вдоль протока раствора (кривая 3 рис. 1а). При этом катодная поляризация на границе с мембраной (кривая 3 рис. 1б) вовсе не является постоянной, а монотонно уменьшается вдоль протока раствора от -630 мВ до -215 мВ (потенциал выделения водорода не достигается). Одновременно в том же направлении уменьшается и катодная поляризация на границе с токоподводом (кривая 2 рис. 2). Тем не менее, наиболее поляризованной зоной ПЭ является точка ввода раствора, и локальная разность поляризаций ΔE является экспоненциальной функцией Y (прямая 3 рис. 2), что полностью совпадает с аналитическими решениями для режима предельного тока [2]. Из рис. 2 также видно, что экстраполированная к $y=0$ разность потенциалов составляет 0,398 В, что также совпадает с величиной, рассчитанной по формуле для предельной толщины электрода в режиме предельного тока [2].

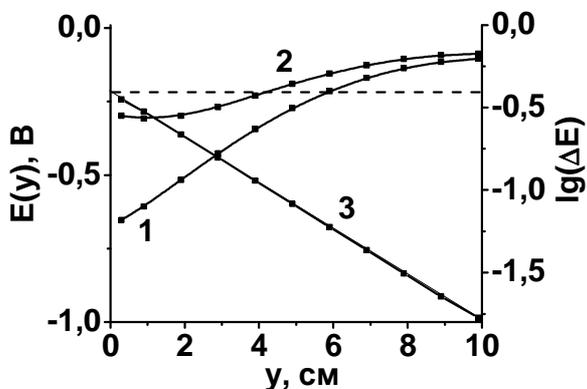


Рисунок 2 - Профили распределения скачков потенциала на границах с мембраной (1) и токоподводом (2), а также логарифма разности этих величин (3) для ФВРЕ в режиме предельного тока ($i_{g,av}=48 \text{ mA cm}^{-2}$).

При последующем увеличении i_g максимальное значение катодной поляризации превышает потенциал начала побочной реакции выделения водорода. Вначале ток выделения водорода локализуется в зоне ввода раствора. При этом профили $i_g(y)$ и $E_m(y)$ остаются монотонно убывающими, как и при режиме предельного тока. Но в дальнейшем (например, при $i_{g,av}=76,8 \text{ mA cm}^{-2}$) водород начинает выделяться одновременно у входа и выхода раствора, причем зона вывода раствора из ФВРЕ быстро становится преобладающей. Как видно из кривых 4 рис. 1, этому режиму соответствует U-образный профиль $i_g(y)$ и куполообразный профиль $E_m(y)$ с высокой катодной поляриза-

цией краев ПЭ и существенно меньшей поляризацией его средней части.

Наконец, при еще более высоких значениях $i_{g,av}$ (кривые 5 рис. 1) побочный процесс выделения водорода распространяется на всю длину ФВРЕ и становится преобладающим по сравнению с током целевой реакции. Поэтому, несмотря на монотонное уменьшение тока целевой реакции вдоль протока раствора, габаритная плотность суммарного тока при этом остается практически постоянной и совпадает с горизонтальной прямой 1 для очень малых значений $i_{g,av}$. Благодаря достижению потенциалов выделения водорода во всех нагруженных точках ФВРЕ вдоль протока раствора и слабой зависимости поляризации от изменения плотности тока в этой зоне суммарной поляризационной кривой поляризация на границе с мембраной $E_m(y)$ также оказывается практически постоянной.

Таким образом, из сравнительного анализа профилей $i_g(y)$ и $E_m(y)$ следует, что между ними существует четкая корреляция и условия справедливости допущений $E_m(y)=const$ и $i_g(y)=const$ совпадают. В отсутствие побочной реакции выделения водорода такое распределение наблюдается при малом изменении концентрации окислителя внутри пористого электрода (низкая плотность тока или высокая скорость протока раствора). Другой вариант соблюдения этих условий – очень высокие плотности тока и преобладание процесса выделения водорода. Во всех остальных ситуациях (в т.ч. при режиме предельного тока) допущение $E_m(y)=const$ не соблюдается.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Masliy A.I., Poddubny N.P., Medvedev A.Zh and Lukyanov V.O. /J. Electroanal. Chem. 2015. V.757. P.128.
- 2 Tentorio A., Casolo-Ginelli U. / J. Appl. Electrochem. 1978. V.8. N3. P.195-205.
- 3 Langlois S., Coeuret F. / J. Appl. Electrochem. 1990. V.20. P.740-746.
- 4 Leroux F., Coeuret F. / Electrochim. Acta. 1985. V.30. N2. P.167-172.
- 5 Маслий А.И., Поддубный Н.П., Медведев А.Ж. / Электрохимия. 2016. Т.52. №6. С.643-650.

Д.С. Новак, доц. канд. техн. наук;
В.П. Плаван, проф., д-р техн. наук;
Н.М. Березненко, доц., канд. техн. наук
(Киевский национальный университет технологий
и дизайна, г. Киев, Украина)

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Сфера электропроводящих полимерных композиций интенсивно развивается. Электропроводящие полимерные материалы обычно получают путем введения в высокомолекулярные диэлектрики веществ с высокой проводимостью (металлы, графит, углеродные волокна и нанотрубки). Такие композиции могут быть использованы как антистатические материалы, гибкие нагреватели, контактные материалы для электронной техники, защитные покрытия от электромагнитного излучения, электропроводящие клеи и т.д. Они представляют собой матрицу, из термопластичного или термореактивного полимера, содержащую определенное количество токопроводящего наполнителя, которым может быть дисперсный металл, технический углерод, графит, углеродные волокна или нанотрубки и т.п [1].

Создание токопроводящих композиций включает следующие этапы: смешивание всех компонентов композиций, прессование композиции, получение композиционных изделий методом спекания в форме. Смешивание проходит в два этапа. Сначала происходит перемешивание всех сыпучих компонентов, а именно поливинилхлоридные (ПВХ) смолы и наполнителей на одностадийном лопастном смесителе периодического действия типа Henschel (3-4 минуты), после чего в композицию добавляется пластификатор и перемешивают готовую композицию в течение 5 минут [2].

Завершающим этапом получения изделия является операция спекания. После тщательного перемешивания компонентов композиции, смесь помещали в цилиндрическую пресс-форму диаметром 30 мм, на поверхности которой находились фторопластовые пластины (для предотвращения прилипания материала к металлической поверхности) и выдерживают 2 минут при температуре 190°C. Образцы композитов получали в виде круглых пластинок диаметром 30мм и толщиной 1-2 мм [3].

С целью анализа влияния природы наполнителей на токопроводимость ПВХ композиционных материалов были получены полимерные композиции, которые в своем составе содержали различные токопроводящие наполнители и их смеси. В результате проведения изме-

рений сопротивления исследуемых образцов были получены данные, представленные на рисунках ниже.

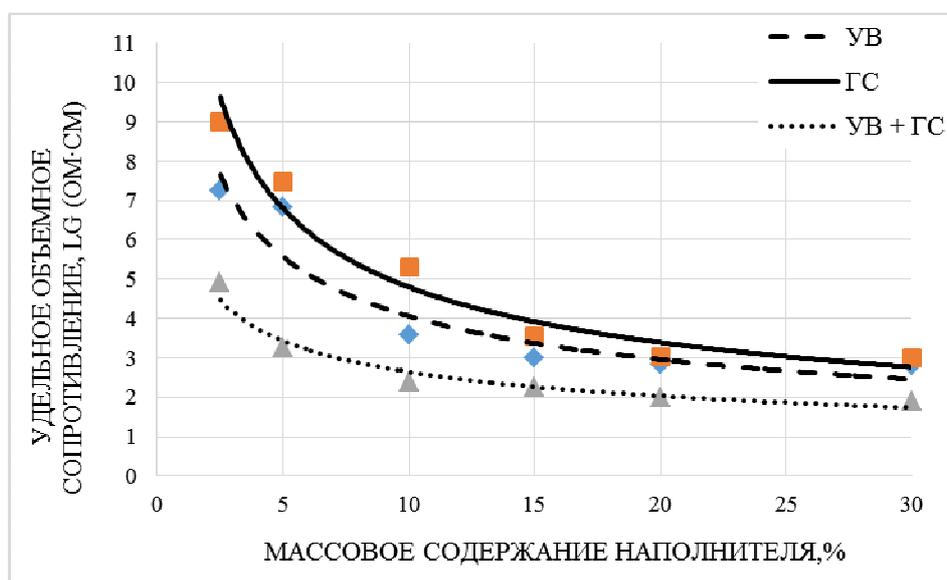


Рисунок 1 - Зависимость удельного объемного сопротивления от содержания наполнителя для композиций наполненных УВ, ГС и их смесями

Как видно из рис. 1. для образцов, наполненных углеродными волокнами (УВ), удельное объемное сопротивление уменьшается с увеличением содержания наполнителя, и на промежутке 5-15% наполнения происходит резкий спад сопротивления композитов, что говорит о присутствии порога перколяции. Такая же зависимость характерна и для образцов, наполненных графитизированной сажей (ГС), но промежуток на котором находится перколяционный порог несколько растянут и имеет менее выразительный характер. Что касается бинарнонаполненных образцов, то есть наполненных ГС и УВ, на кривой наблюдается значительное уменьшение сопротивления композиций при соответствующих концентрациях наполнителей в композициях. Также следует отметить, что при бинарном наполнении наблюдается значительное снижение порога перколяции по сравнению с мононаполненными композициями. Из вышеприведенного можно предположить, что сочетание нескольких наполнителей создает эффект усиления свойств каждого из них в композиции. Это можно объяснить образованием так называемой проводящей структуры в гибридном композите, которую можно создать при введении наполнителей разного строения.

В качестве волокнистых наполнителей были выбраны углеродных и металлические материалы (рис. 2).

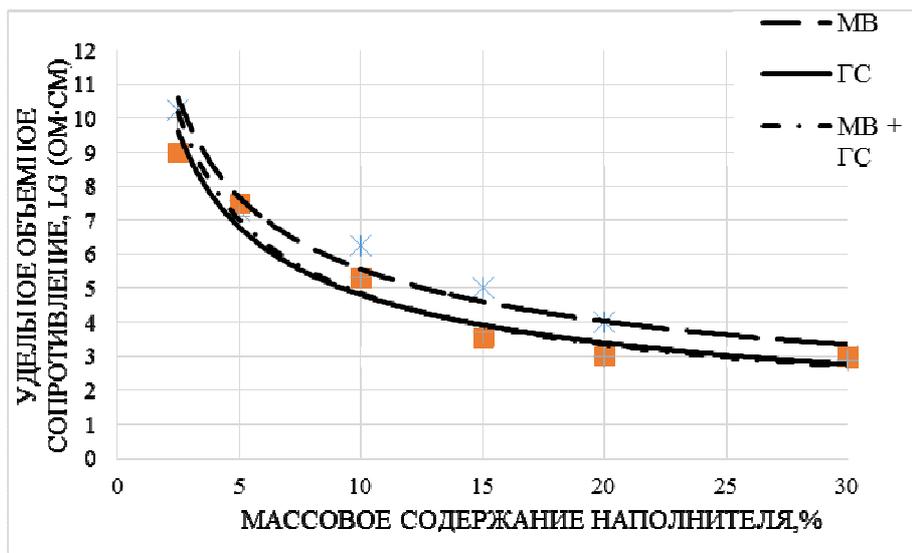


Рисунок 2 - Зависимость удельного объемного сопротивления образцов композиций наполненных МВ, ГС и их смесями

Из рисунка видно, что кривая зависимости содержания наполнителя от удельного объемного сопротивления для образцов, наполненных медными волокнами (МВ), имеет не четко выраженный перколяционный порог. Для образцов, наполненных ГС, перколяционный порог находится в промежутке наполнения 10-20 мас. %. Что касается бинарнонаполненных образцов, наполненных ГС и МВ, на графике наблюдается незначительное уменьшение сопротивления композиций в сравнении с композитами наполненными ГС. Незначительное снижение сопротивления гибридных композитов по сравнению с ГС можно объяснить особенностями строения МВ.

В работе был также использован металлический порошок, а именно никелевый порошок (НП). Сочетание наполнителей, которые имеют разную структуру, позволяет получить материалы с улучшенными характеристикам по сравнению с материалами наполненными наполнителями с одинаковой структурой. Исходя из вышеприведенного был выбран наполнитель, состоящий из смеси УВ и НП. Результаты измерений сопротивления полученных композитов представлены на рис. 3. Как видим, кривая зависимости содержания наполнителя от удельного объемного сопротивления для образцов, наполненных НП, не имеет перколяционного порога.

Это можно объяснить особенностью структуры НП. Как и МВ НП имеет значительно большую плотность по сравнению с ПВХ и УВ, поэтому для создания проводящей сетки требуется значительно большее наполнение НП. Эту гипотезу подтверждают кривые на графике, так при наполнении 30 мас.% происходит значительное усиление свойств для композиции наполненной смесью УВ и НП.

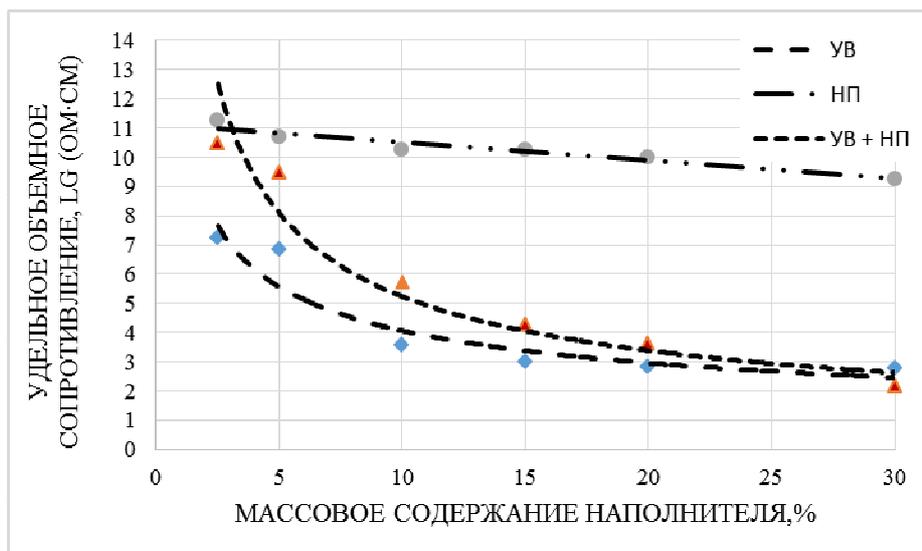


Рисунок 3 - Зависимость удельного объемного сопротивления образцов композиций наполненных УВ, НП и их смесями

Таким образом, можно сделать вывод, что гибридное наполнение дает улучшение токопроводящих свойств, снижение порога перколяции, но надо учитывать особенности каждого материала, его природу, физические свойства и структуру, что очень важно при создании текстильных материалов и одежды для защиты персонала от внешнего электромагнитного излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наноматериалы, нанотехнология, наносистемная техника. Сборник под ред. М.М.Мальцева. – М.: Техносфера. – 2006. – 152 с.
2. Курыптя Я.А. Токопроводящие полиолефиновые композиции, полученные экструзионным методом / Курыптя Я.А., Новак Д.С., Березненко Н.М., Пахаренко В.А., Шостак Т.С. // Пластические массы. – 2013. - № 8. – С. 53 – 58.
3. Кислинский С.А. Современные тенденции технологии получения и применение токопроводящих полимерных композиций / Кислинский С.А., Новак Д.С., Березненко Н.М. // Вестник КНУТД. - 2015. – № 3 (86). –С. 202 – 208.

М.В. Журавлева, мл. научн. сотр.;
Н.П. Иванова, доц. канд. хим. наук;
Т.А. Жарская, канд. техн. наук;
Э.Т.Крутько, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДИАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Разработка и исследование новых пленочных материалов на основе эпоксидных диановых смол с улучшенными защитными свойствами целесообразно и необходимо в связи с постоянно возрастающими требованиями к ним современной техники и технологии.

Объектом данного исследования являлась промышленно производимая эпоксидная смола Э-41 в растворе (Э-41р) (ТУ 6-10-607-78)(применяющаяся для изготовления лакокрасочных материалов различного назначения) представляющая собой раствор смолы Э-41 с массовой долей $(66 \pm 2) \%$ в смеси ксилола (ГОСТ 9410-78, ГОСТ 9949-76) с ацетоном (ГОСТ 2768-84) в массовом соотношении 4 : 3. Смола Э-41р относится к среднемoleкулярным (мол. масса 900–2000) эпоксидным диановым смолам. Ее плотность – $(1,03–1,06) \text{ г/см}^3$. Она представляет собой продукт сополиконденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилолпропаном.

В качестве модификаторов эпоксидиановой смолы использовали *n*-аминофенол и олигомерное соединение, синтезированное на его основе – *n*-олигогидроксиаминофенил (ОАФ).

Наличие в молекулах *n*-аминофенола и в его олигомерах ароматических колец, функциональных аминных и гидроксильных групп обуславливает принципиальную возможность использования этих соединений в качестве модификаторов эпоксидных смол, содержащих в макромолекулах высокорeакционноспособные эпоксидные и гидроксильные группы, способные в условиях формирования защитных покрытий взаимодействовать между собой с образованием сшитых структур в системе полимера, увеличивая при этом коррозионную стойкость покрытий на металлических поверхностях из стали 08кп.

Пленкообразующие композиции получали путем введения в раствор смолы Э-41р 10%-ного раствора *n*-аминофенола или олигогидроксиаминофенилена в диметилформамиде в диапазоне концентраций 0,5–5 мас.% с последующим перемешиванием до однородной массы. В качестве отвердителя пленкообразующих композиций использовали раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в ксило-

ле (отвердитель марки Э-45 (ТУ 6-10-1429-79 с измен. № 2)) в количестве 14% от массы сухого остатка смолы. Из вышеуказанных растворов отливали пленки на металлические пластины из стали 08 кп. Отверждение модифицированных эпоксидиановых покрытий проводили при температуре 110°C в течение 140 мин.

Адгезионную прочность сформированных покрытий определяли по стандартной методике в соответствии с ISO 2409 и ГОСТ 15140-78 методом решетчатого надреза с обратным ударом. Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора «Удар-Тестер» в соответствии со стандартом ISO 6272 и ГОСТ 4765-73. Твердость лакокрасочных покрытий определяли на маятниковом приборе (ISO 1522). Прочность покрытий при изгибе определяли с помощью устройства ШГ1 (ISO 1519, ГОСТ 6806-73) путем изгиба образца с покрытием вокруг испытательных цилиндров, начиная с больших диаметров, на угол 180°.

Таблица - Адгезионные и прочностные свойства эпоксидиановых покрытий на стальных субстратах (прогрев 110°C, 140мин)

Содержание ОАФ, %	Твердость, отн.ед.	Адгезия к стали, балл.	Прочность при ударе, см
0,0	0,68	1	2,7
0,5	0,71	0	5,2
1,0	0,79	0	11,5
2,0	0,81	0	8,5
3,0	0,47	1	5,0
4,0	0,43	2	3,0
5,0	0,40	2	1,0

Как видно из данных таблицы, при температуре отверждения 110°C полученных модифицированных композиций при содержании модификатора от 0,5 до 2,0% наблюдается улучшение твердости покрытий, адгезии и увеличение прочности при ударе.

Необходимо отметить, что на испытание защитных свойств покрытий в эксплуатационных условиях затрачивается достаточно продолжительное время, что зачастую не удовлетворяет ни разработчиков, ни производителей. Ускоренные же испытания позволяют получить информацию о стойкости покрытия в условиях его принудительного разрушения, моделирующего естественный механизм старения за достаточно короткий период испытаний. Одними из таких удобных приемов являются электрохимические методы [1].

Для оценки защитных свойств и выбора концентрации модификатора в полимерном покрытии в работе использовано изучение временной зависимости стационарного потенциала системы металл – по-

крытие и снятие анодных поляризационных кривых. Измерение потенциалов системы металл – покрытие проводили в 0,5% HCl при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 часов, затем значения пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

Снятие анодных поляризационных кривых в 0,5% HCl проводили с использованием потенциостата ПИ–50–1 и программатора задающего напряжения ПР–8 в потенциостатическом режиме. Испытания проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. Перед снятием анодной поляризационной кривой определяли величину равновесного потенциала системы металл – покрытие в течение 5 минут. Анодную поляризацию проводили в потенциостатическом режиме при ступенчатом изменении потенциала через 20 мВ с выдержкой тока при каждом потенциале в течение 1 мин.

Плотность тока коррозии ($i_{\text{корр}}$) в системе металл – покрытие определяли графически путем пересечения значения стационарного потенциала, измеренного в течение 24 ч, и прямолинейного участка анодной поляризационной кривой, который при необходимости экстраполировали [2].

Экспериментально установлено, что для образцов с эпоксидным полимерным покрытием значение стационарного потенциала принимает более электроположительное значение по сравнению с углеродистой сталью. С увеличением концентрации модифицирующей добавки *n*-аминофенола или его олигомера в покрытии смещение потенциала достигает 30 мВ.

Результаты изучения анодного поведения стали с исследуемым полимерным лакокрасочным покрытием в растворе 0,5% HCl показали, что для образцов пленкообразующих эпоксидиановых композиций с содержанием модификатора 0,5–5% в области потенциалов (–0,2–0,3) В наклоны тафелевских участков всех анодных кривых примерно одинаковы, что позволяет предположить, что механизм активного растворения железа в порах полимерного покрытия не изменяется, а торможение процесса обусловлено уменьшением эффективной поверхности растворяющегося металла.

Вводимый в эпоксидиановое покрытие органический модификатор (*n*-аминофенол, олигогироксиаминофенилен) имеет функциональные группы с атомами азота, содержащими неподеленные электронные пары, за счет которых облегчается его адсорбция на железе, которое относится к переходным металлам со свободной *d*-орбиталью. В присутствии *n*-аминофенола и олигомера на его основе в полимер-

ном покрытии уменьшается эффективная поверхность растворяющегося металла и тормозится анодный процесс.

Экстраполяция линейных участков поляризационных кривых до значения измеренного стационарного потенциала позволяет определить скорость коррозии.

Из полученных данных по определению стационарных потенциалов и скорости коррозии металла, можно сделать вывод, что полимерные эпоксидиановые покрытия без модификатора тормозят коррозию углеродистой стали 08 кп, которая в 0,5% HCl корродирует со скоростью 1,95 mA/cm². Нанесение же пленкообразующей композиции эпоксидианового покрытия с содержанием модификатора *n*-аминофенола 0,5–5% снижает скорость коррозии стали в 1,1–2,2 раза, а в присутствии олигогидроксиаминофенилена в 3,2–4,5 раза.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что дополнительная оценка защитных свойств эпоксидиановых покрытий, формируемых на металлических поверхностях из низкосортной стали, электрохимическими методами совместно с общепринятыми для лакокрасочной промышленности методами исследования позволила получить более полное представление о коррозионных процессах, протекающих под покрытием, оценить влияние на их протекание концентрации вводимого модификатора. Данные исследований позволили скорректировать состав покрытий для отдельных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии/ И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов; под ред. И.В. Семенова. – Москва: Физматлит, 2006. – 328 с.

2. Дамаскин, Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учебное пособие для хим. фак. университетов. – М: Высшая школа, 1987 – 295 с.

В.В. Штефан, доц., канд. тех. наук.

А.С. Епифанова, аспирант

А.М. Мануйлов, аспирант

Ю.Ю. Кучма, студент

Н.А. Канунникова, студент

(Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков)

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ d^4 – d^{10} МЕТАЛЛОВ

Введение. Одним из наиболее перспективных направлений научно-технического развития современных гальванических процессов является замена индивидуальных металлических покрытий многокомпонентными сплавами, включающие несколько металлических и/или неметаллических компонентов. По сравнению с чистыми металлами сплавы обладают более широким спектром физико-химических свойств. Гальванические сплавы Со-Мо являются одними из наиболее перспективных материалов, находят широкое применение в микроэлектронике и технологии микроэлектро-механических устройств. В зависимости от соотношения компонентов свойства таких сплавов могут в значительной степени изменяться, сплавы с высоким содержанием кобальта проявляют магнитные свойства, могут быть использованы в устройствах записи и хранения информации, сплавы с высоким содержанием молибдена определяются высокой твердостью, стойкостью к истиранию и износу, химической стойкостью и высокими антикоррозийными свойствами. Такие сплавы можно применять для повышения износостойкости деталей машин, работающих при повышенной температуре или в агрессивных средах, а также имеют высокие электрокаталитические свойства [1-3].

Актуальность исследования анодных процессов, которые протекают при электрохимическом растворении серебра и меди связана с разработками в области обеззараживания воды ионами данных металлов. Предлагаемая технология позволит обеззараживать оборотные и необоротные воды до микробиологических показателей питьевой воды без ухудшения органолептических качеств и подойдет для обработки как питьевой, так и технической воды. Разрабатываемый метод предполагает анодное растворение медных и серебряных анодов реверсным током в нейтральных растворах со сравнительно низкой электропроводностью [4,5].

В работе исследовали, методом вольтамперометрии, механизм катодных реакций при осаждении сплава Со-Мо и влияние лигандов на механизм восстановления ионов кобальта и молибдата, а также электрохимическое поведение меди и серебра в нейтральной среде.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения механизма восстановления ионов кобальта в системе " $\text{CoSO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{трилон Б} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ", были использованы электролиты с разным соотношением компонентов, фоном служила соль $-\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Исследования анодного поведения меди и серебра в 0,1 Н водном растворе Na_2SO_4 проводили с помощью трехэлектродной ячейки, которая включала в себя рабочий электрод из меди марки М0 площадью 5 см^2 или серебра чистотой 999,9° площадью $4,5 \text{ см}^2$.

Вольтамперометрию проводили с помощью потенциостата ИРС-Pro при температуре 25°C . Электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод, противозлектродом – платина. Потенциалы приведены к нормальному водородному электроду.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

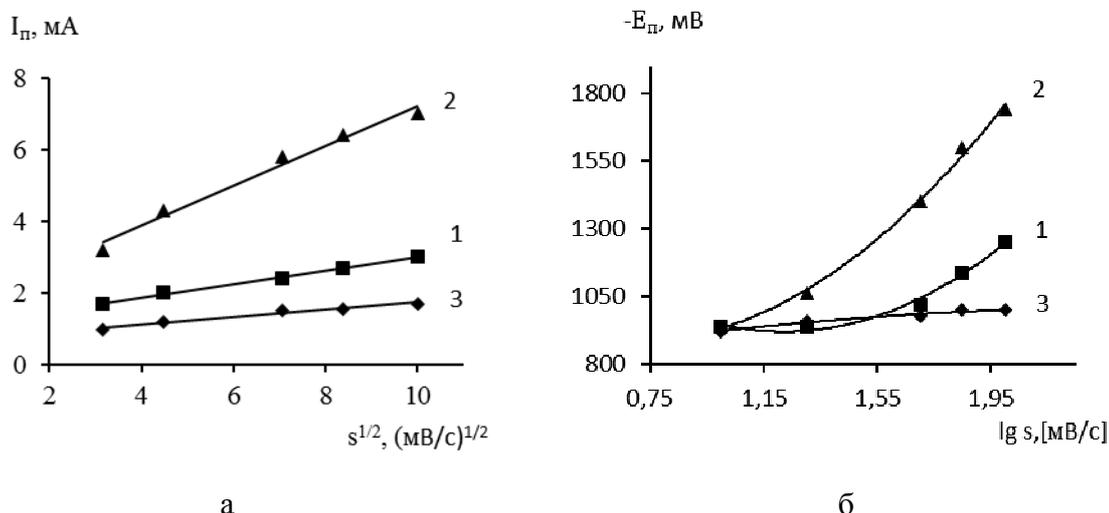


Рисунок 1 - Зависимость тока пика (а), зависимость потенциала пика (б) от скорости развертки потенциала при разных концентрациях, моль/дм³:
 1 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$, $\text{CoSO}_4 - 1 \cdot 10^{-2}$, трилон Б – $5 \cdot 10^{-3}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 1 \cdot 10^{-3}$;
 2 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$, $\text{CoSO}_4 - 1 \cdot 10^{-2}$, трилон Б – $1 \cdot 10^{-2}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 2 \cdot 10^{-3}$;
 3 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1$, $\text{CoSO}_4 - 1 \cdot 10^{-2}$, трилон Б – $2 \cdot 10^{-2}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 5 \cdot 10^{-3}$

Зависимость тока пика от скорости развертки потенциала в координатах $I_p - s^{1/2}$ выстраивается в прямую линию, которая не пересекает начало координат в любом соотношении "комплексобразователь – лиганд" (рис. 1а). С помощью зависимости $\lg I_p$ от $\lg s$ определен критерий Семерано, который близок к значению 0,5. Функция $I_p/s^{1/2}$ также изменяется со значением скорости поляризации и имеет нелинейный характер. Потенциал пика E_p с ростом s смещается в область более отрицательных значений (рис. 1б). Аналогичное поведе-

ние характеристических зависимостей наблюдается и для восстановления молибдат – ионов.

Исследованный процесс восстановления ионов кобальта из простых электролитов можно классифицировать как необратимый, скорость которого лимитируется стадией переноса заряда. Введение в электролит лигандов приводит к комплексообразованию, что обуславливает смешанную кинетику электрохимического процесса выделения кобальта, включая предварительную химическую реакцию.

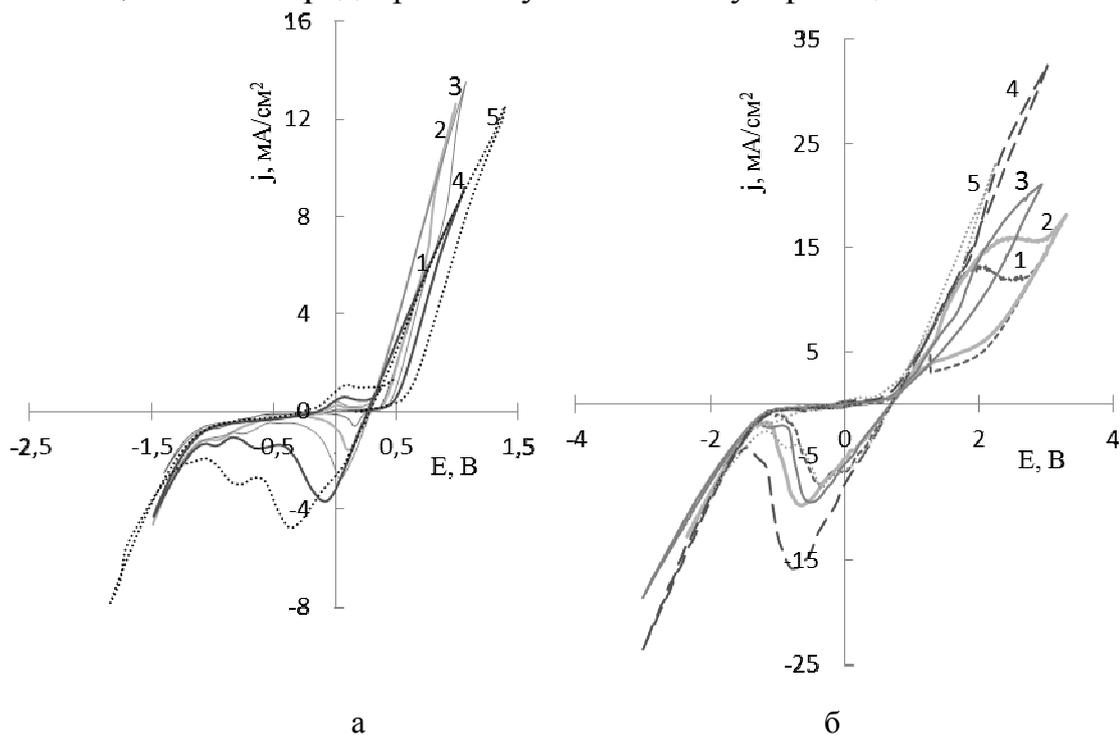


Рисунок 2 - Вольтамперограммы меди (а) и серебра (б) в водном растворе 0,1 N Na₂SO₄ при скорости развертки потенциала, мВ/с: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 50; 5 – 100

При анодной поляризации медного образца при плотностях тока $j = 1,2..3,5 \text{ mA/cm}^2$ и в диапазоне анодных потенциалов $E = 0,29..0,365 \text{ В}$ происходит активация поверхности образца с последующим растворением металла. При обесточивании медного электрода в области потенциалов $E = 0,27..0,25 \text{ В}$ (рис. 2а) наблюдается рост поверхностных соединений, большей частью Cu_2O . При анодной поляризации серебряного образца при плотностях тока $j = 1,1..5,3 \text{ mA/cm}^2$ и в диапазоне анодных потенциалов $E = 0,7..1,08 \text{ В}$ происходит активация поверхности с последующим растворением металла. При обесточивании наблюдается рост поверхностных соединений – в основном Ag_2O в области потенциалов $E = 0,78..0,42 \text{ В}$ (рис. 2б). При увеличении анодной плотности тока потенциал электрода под током растет пропорционально, что выражается, при переходе в катодную область, активным

формированием поверхностных соединений, что неприемлемо. При использовании более низких плотностей тока невозможно достижение необходимой для обеззараживания концентрации ионов металлов за счет формирования на поверхности оксидной пленки, плотность и толщина которой растет с увеличением реверсного цикла.

ВЫВОДЫ

На основании анализа кинетических закономерностей установлен механизм электрохимического восстановления ионов кобальта и молибдата из простых и комплексных электролитов, содержащих трилон Б и сульфат аммония. Полученные результаты являются основанием для разработки полилигандного электролита для нанесения покрытий из сплава Со-Мо.

Предложенные на основании изучения вольтамперных зависимостей режимы растворения серебра и меди оптимальны в рамках разрабатываемой технологии обеззараживания, обеспечивают стабильное растворение металлов и препятствуют их пассивации. Для меди оптимальными определены условия: $j = 1,2..3,5 \text{ мА/см}^2$ в диапазоне анодных потенциалов $E = 0,29..0,365 \text{ В}$, для серебра – $j = 1,1..5,3 \text{ мА/см}^2$ и $E = 0,7..1,08 \text{ В}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nenastina T., Electrochemical synthesis of catalytic active alloys / T. Nenastina, T. Bairachnaya., M. Ved, V. Shtefan, N. Sakhnenko: Functional materials, Vol.14, № 3, 2007.
2. Ved M., Corrosion and electrochemical properties of binary cobalt and nickel alloys / M. Ved, T. Nenastina, V. Shtefan, T. Bairachnaya, N. Sakhnenko: MATER SCI-ENGL TR., Materials Science, Vol. 44, № 6, 2008.
3. Shtefan V., Regularities of the deposition of cobalt-tungsten alloys by pulsed currents / V. Shtefan, M. Ved, N. Sakhnenko, L. Pomoshnyk, L. Fomina: MATER SCI-ENGL TR., Materials Science, Vol. 43, № 3, 2007.
4. Мануйлов А. М., Разработка основных положений технологии обеззараживания вод городски фонтанов / А.М. Мануйлов, И. И. Степонова, А. В. Мартынов, В. В. Маньковский: Вісник Національного технічного університету «ХПІ», №65, 2011.
5. Мануйлов А. М., Розробка положень нормативної бази безпечної експлуатації міських та офісних фонтанів України / А. М. Мануйлов, Ю. Б. Клейн, А. В. Мартинов, В. В. Маньковський, В. М. Московкін: Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, № 1054, 2013.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ

Введение. В современном воднощелочном электролизе воды и хлоридов при электросинтезе водорода, кислорода и хлора важную роль играют электродные материалы, которые изготавливаются из углеродистых сталей (Ст. 45 - катодные материалы и никелированная сталь – анодные материалы) [1].

Такие электроды при длительной эксплуатации существенно снижают параметры электролиза за счет растворения анодов с переходом в раствор феррит-иона FeO_2^{2-} и осаждения губчатого железа на катодах [2]. Особенно эти недостатки чувствительны в мембранном электролизе. Ионы железа при длительном электролизе блокируют поверхность катионитных мембран, что снижает эксплуатационные показатели электролиза.

В настоящей работе изучено влияние состава и свойств катодных и анодных материалов в щелочнохлоридных растворах с целью снижения водородного и кислородного перенапряжения и изменения состояния их поверхности.

Методика эксперимента. Исследования проводились на электродах из стали 12Х1МФ, которая содержит 0,3% ванадия, хром и молибден, а также из титанового сплава ВТ(6) с содержанием 4% ванадия. Эти добавки снижают скорость их растворения и перенапряжение выделения O_2 и H_2 . Рабочим раствором служила смесь 1М раствора NaOH и 0,1М раствора NH_4Cl . Водородное и кислородное перенапряжение рассчитывалось на основе анализа полулогарифмических зависимостей поляризации от плотности тока [3]. Рабочие параметры электролиза изучались на основе изменения вольтамперных зависимостей электролиза на электродах из сталей Ст45, 12Х1МФ, никеля и сплава ВТ(6). Для сравнения проведены испытания электродов с платиной. Исследования проводились в стандартных электрохимических ячейках и использованием импульсного источника питания ВУР. RS-485, потенциостата ПИ50.1, имеющего цифровую приставку для компьютера. Рабочие электроды изготавливались из пластин площадью $2 \div 4 \text{ см}^2$. Электродами сравнения служили хлорсеребряные электроды. Изменения проводились при температурах $20 \div 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты та обсуждения. На рис. 1 и таблице 1 приведены результаты измерений и расчета анодной и катодной поляризации анодных и катодных материалов ванадиевой стали 12X1МФ, сплава титана ВТ(6), никеля и платины.

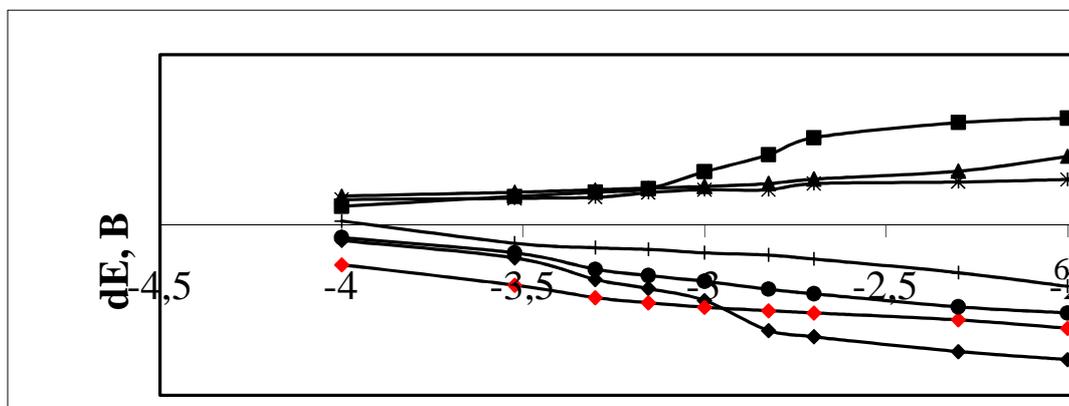


Рисунок 1 – Вольтамперные зависимости электролиза в растворе 1М NaOH с добавлением 0,1 М NH₄Cl на элетродах:
 1 – анод Pt; 2 – катод Pt; 3 – анод Ст. 12X1МФ;
 4 – катод Ст. 12X1МФ; 5 – катод Ni; 6 – анод Ni; 7 – катод ВТ(6)

Таблица 1 – Электрохимические параметры электродных материалов

№	Катод	Анод	Электрохимические параметры			
			Катодное перенапряжение, -а, В	Плотность тока, lgj, [А/см ²]	Анодное перенапряжение, а,В	Плотность тока, lgj, [А/см ²]
1	Pt	Ст.12X1МФ	0,1	3,5	0,95	3,5
2	Ni	Ст.12X1МФ	0,1	3,5–2	0,2 – 0,25	3,5–2
3	Ti (ВТ6)	Pt	0,07	3,5–2	0,12	4–2,2
4	Ti (ВТ6)	Ст.12X1МФ	0,07	4–3	1	2–3,5
5	Ti (ВТ6)	Ni	0,13	3,5–2	0,2	3,5–2

Указанные зависимости показывают, что в слабощелочных растворах с хлоридами перенапряжение выделения водорода ниже на 150÷200 мВ на стали 12X1МФ по сравнению с никелем при плотностях тока $j_k=0,1\div0,5$ А/см² (кривая 4), что свидетельствует о возможном каталитическом действии добавок многовалентных металлов ванадия и хрома на разряд ионов водорода и последующую рекомбинацию атомов водорода. Анодное перенапряжение выделения кислорода в интервале плотностей тока $j_a=0,001\div0,01$ А/см² на никелевых и стальных анодах практически одинаковое (кривая 3 и 5), что также указывает на воздействие добавок хрома и ванадия на механизм выделения кислорода. Эти данные подтверждают возможность снижения напряжения электролиза на никелевых анодах, стальных (12X1МФ) и титановых катодах [4]. На рис. 2 показаны вольтамперные зависимости изменения напряжения на электролизере при использовании изучаемых электродных материалов. Так, если на электродах воднощелочного электролиза (кривая 1) в интервале промышленных плотно-

стей тока $j=1,5-10 \text{ A/cm}^2$ напряжение электролиза $U = 2,4 \div 2,8 \text{ В}$, то при использовании ванадиевой стали 12Х1МФ и сплава титана ВТ(6) напряжение снижается до $2 \div 2,2 \text{ В}$.

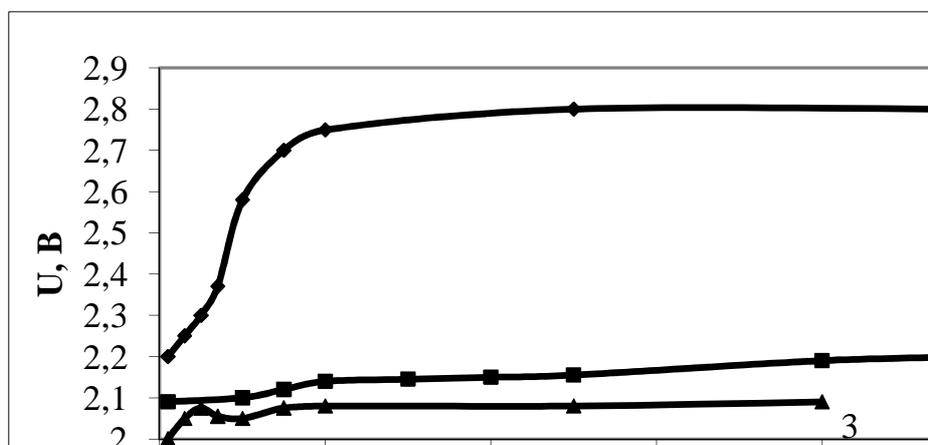


Рисунок 2 – Изменение напряжения электролиза в растворе 1М NaOH с добавлением 0,1 М NH₄Cl на элетродах:
 1 – анод Ni, катод Ст. 45; 2 – анод Ст. 12Х1МФ, катод Ni;
 3 – анод Ni, катод ВТ(6)

Заключение. Тенденции развития мембранного электролиза с использованием твердых электролитов и каталитически активных электродов на основе ванадиевых сплавов указывают на возможность проведения электролиза в слабощелочных электролитах с содержанием щелочи и хлоридов не более 1 моль, что значительно упрощает технологические процессы подготовки электролитов и их длительность эксплуатации. Кроме того важной также является перспектива замены электродных материалов из платиноидов на более доступные металлами и сплавами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин, Л.Ф. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы / Л.Ф Козин, С.В Волков. – Киев: Наукова думка, 2006. – 772 с.
2. Коваленко, Ю.И. Электродокаталитические свойства сплавов железа / Ю.И. Коваленко, Е.В. Воронина, Б. И.Байрачный // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2012. – № 32. – С. 170–174.
3. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия: учебник / Л.И. Антропов. – М: Высшая школа, 1984. – 519 с.
4. Байрачный, Б. І. Перенапряга виділення кисню з лужних розчинів при високих густинах струму/ Б.І. Байрачний, А.Г. Тульська, А.А .Михно // Вісник НТУ "ХПІ". – Харків: НТУ "ХПІ", 2013. – №47. – С. 153–158.

Г.Г. Тульский, проф., д-р техн. наук;
Т.А. Белоус, асп.; О.Л. Матрунчик, асп.; М.П. Османова, асп.
(НТУ "ХПИ", г. Харьков)

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА АНОДА НА КИНЕТИКУ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Введение. Пероксиуксусная кислота (ПОУК) относится к группе сильных окислителей и является источником активного кислорода. Используется как противомикробное средство для обработки медицинского оборудования, дезинфицирующее средство, пастеризатор на пивоваренных и винных заводах, в промышленности для синтеза эпоксидных соединений, и т. п.

При электролизе растворов карбоновых кислот и их солей на платиновом аноде возможно протекание нескольких конкурирующих реакций: выделение кислорода; реакция Кольбе; образование пероксидных соединений. На механизм этих реакций существенное влияние оказывают концентрация ионов CH_3COO^- и наличие добавок, которые, встраиваясь в двойной электрический слой, меняют механизм и кинетику электродного процесса.

Известно, что роданиды тормозят процесс выделения кислорода [1] и в их присутствии полностью подавляется реакция Кольбе [2], что облегчает электрохимический синтез ПОУК [3]. Перспективной является замена платины на более доступные материалы, которые позволят повысить эффективность электрохимического синтеза.

Применение электрохимических технологий для получения ПОУК непосредственно на месте применения исключает потери целевого продукта в результате его хранения.

Методика эксперимента. Вольт-амперные зависимости получали с помощью импульсного потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Скорость развертки потенциала 10 мВ/с.

Поляризационные исследования проводили в электрохимической ячейке при температуре 18-22 °С. Анод: 1) платиновая пластина с рабочей поверхностью 1,32 см²; 2) металлическая пластинка с покрытием из свинца оксид (IV) с рабочей поверхностью 1 см². В качестве вспомогательного электрода использовали платину. Электрод сравнения – хлорид-серебряный. Все значения потенциалов пересчитаны относительно водородного электрода.

Электролиты готовили из концентрированной уксусной кислоты марки «хч». рН растворов уксусной кислоты определяли на рН-150 М.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Для реализации анодного процесса были выбраны электродные материалы с высоким

перенапряжением выделения кислорода – платина и свинец оксид (IV). Эти материалы обладают высокой стойкостью в исследуемых растворах.

На рис. 1 представлены анодные потенциодинамические зависимости, снятые на платиновом электроде в растворах уксусной кислоты без добавки (а) и с добавкой (б) роданида калия.

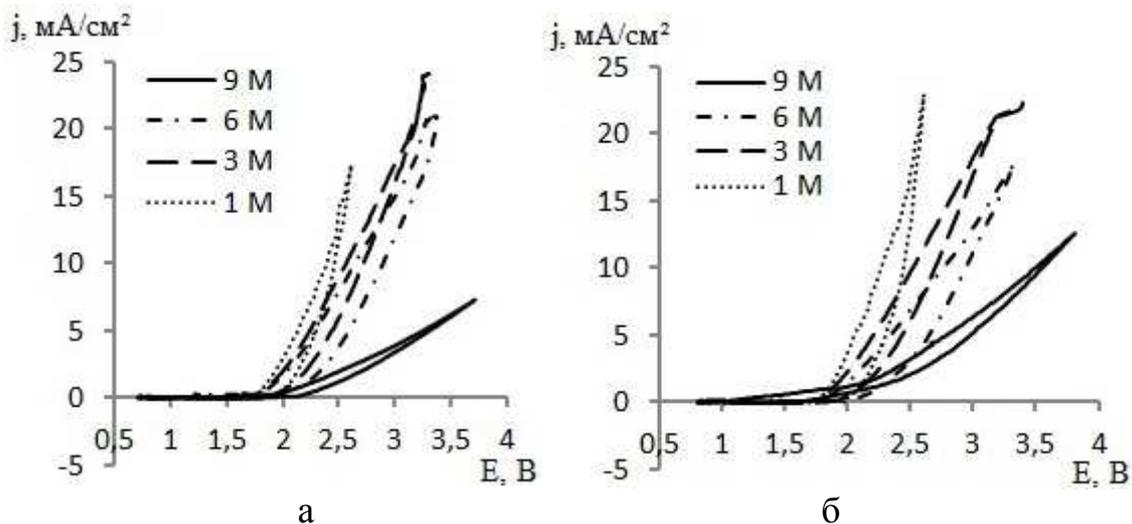
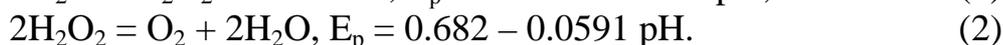
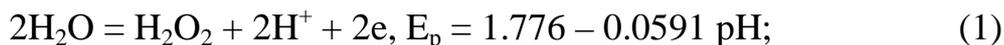


Рисунок 1 – Анодные поляризационные зависимости на платине в растворах CH_3COOH без добавки (а) и с добавкой (б) роданида калия

Подъём тока начинается при потенциалах выше 1,7 В (рис. 1, а) и сопровождается только выделением кислорода. В рассматриваемом диапазоне потенциалов этот процесс, возможно, протекает через образование пероксида водорода:



Значения равновесных потенциалов и рН для исследуемых растворов уксусной кислоты приведены в табл. 1.

Известно, что платина является катализатором разложения пероксида водорода [1]. Поэтому единственным продуктом анодной реакции является O_2 . С целью торможения выделения кислорода целесообразно проводить процесс электролиза в концентрированных растворах уксусной кислоты с добавкой промоторов образования перекисной группы.

Известно, что роданид калия тормозит процесс выделения кислорода, адсорбируясь на поверхности электрода. Поскольку скорость электрохимического процесса в растворах с добавкой возросла (рис. 1, б), можно утверждать, что добавление в раствор KCNS облегчает про-

течение образования пероксида водорода. Что и было подтверждено качественным анализом.

Таблица 1 – Значения равновесных потенциалов с учетом pH

Концентрация CH ₃ COOH, моль · дм ⁻³	pH	$E_{H_2O/H_2O_2}^p$, В	$E_{O_2/H_2O_2}^p$, В	E_{H_2O/O_2}^p , В
9	1,91	1,663	0,569	1,116
6	2,00	1,658	0,564	1,110
3	2,14	1,650	0,555	1,101
1	2,38	1,635	0,541	1,087

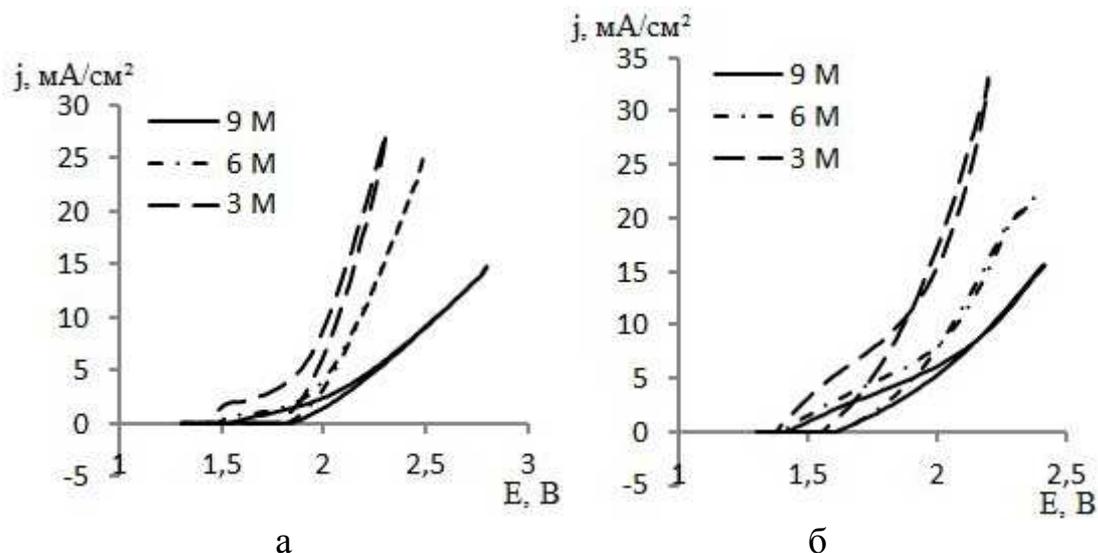
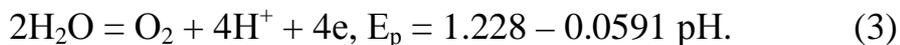


Рисунок 2 – Анодные поляризационные зависимости на свинце оксид (IV) в растворах CH₃COOH без добавки (а) и с добавкой (б) роданида калия

На рис. 2 представлены анодные потенциодинамические зависимости, снятые на электроде из свинца оксид (IV) в растворах уксусной кислоты без добавки (а) и с добавкой (б) роданида калия.

Подъем тока начинается при потенциалах выше 1,4 В и сопровождается процессом выделения кислорода:



Подъем тока при потенциалах выше 1,7 В связан с совмещенным протеканием процессов (1) и (2).

Более положительные значения потенциалов обратного хода на анодах из свинца оксид (IV) в сравнении с прямым указывают на то, что десорбция роданида с поверхности оксидносвинцового электрода требует больших энергетических затрат чем адсорбция. Постепенное уменьшение разницы между адсорбцией и десорбцией при увеличении концентрации уксусной кислоты связано с конкурентной адсорбцией роданида и молекул CH₃COOH.

Сравнив рис. 1 и 2 можно утверждать, что скорость электрохимических процессов на свинце оксиде (IV) больше чем на платине, и они протекают при меньших потенциалах анодной поляризации. Это указывает на перспективность использования свинца оксида (IV) в качестве анодного материала для электролиза водных растворов CH_3COOH .

Выводы. Для электрохимического синтеза ПОУК необходимо применение анодных материалов с высоким перенапряжением выделения кислорода и высокими адсорбционными свойствами в отношении ацетат-ионов. Исследования кинетики электролиза растворов CH_3COOH показали, что использование свинца оксида (IV) в качестве анодного материала позволяет получить более высокие плотности тока при меньших энергетических затратах по сравнению с платиной.

ЛИТЕРАТУРА

1 Горбачов А.К. Технічна електрохімія. Ч. I. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів: Підручник / За ред. д-ра техн. наук, проф. Б.І. Байрачного. – Х.: ВАТ «Видавництво «Прапор»», 2002. – 254 с.

2 Хидиров Ш.Ш., Хибиев Х.С. Реакция электросинтеза Кольбе в условиях модифицирования поверхности платинового анода SCN^- -ионами / Ш.Ш. Хидиров, Х.С. Хибиев // Электрохимия. – 2005. – Т.41. – С. 1319-1322.

3 Пат. 2216537 Россия, МПК⁷ С 07 С 409/24. Способ получения пероксиуксусной кислоты.

УДК 621.35

А.А. Терещенко, асп.; Ю.В. Мирошниченко, асп.;
Г.Г. Тульский, проф., д-р техн. наук;
С.А. Лещенко, доц., канд. техн. наук
(НТУ «ХПИ», г. Харьков)

АКТИВАЦИЯ ГАЗОДИФФУЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА

Вступление. Значительное снижение удельного расхода электроэнергии при электрохимическом синтезе водорода возможно лишь за счет изменения природы анодного процесса, например, при реализации сульфатнокислотного цикла с деполяризацией анодного процесса SO_2 . Практическое внедрение сульфатнокислотного цикла сдерживается из-за отсутствия доступных каталитически активных электродных материалов и стойких протонпроводящих материалов для разделения катодного и анодного пространств.

Для технической реализации газодиффузионного анода перспективным является использование графитового токоподвода с каталитически активным покрытием в реакции окисления SO_2 [1]. Так как поверхность чистого графита является инертной в данной реакции, то для интенсификации процесса окисления SO_2 , увеличения каталитической активности, а также удельной поверхности анода в порах графитовых электродов осаждали активный углерод (АУ). После чего на развитую поверхность наносилось небольшое количество катализаторов (платины и оксидов переходных металлов – RuO_2 , MoO_3 , WO_3).

Методика эксперимента. Электроды были изготовлены из графита марки ПГ–50, имели вид цилиндра диаметром 20 мм и толщиной 5 мм. Графитовую основу пропитывали в растворах, г/дм³: 1) 100 H_2PtCl_6 , 3...5 изопропилового спирта; 2) 130...150 $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, 30...36 HCl , 3...5 изопропилового спирта; 3) 350...400 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, 10...16 NH_4OH ; 4) 350...400 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, 10...16 NH_4OH . После пропитки графитовый анод подвергают термическому разложению без доступа кислорода при температуре 500...600 К. Это позволяет получить в порах анода слой Pt, RuO_2 , MoO_3 или WO_3 , соответствующий раствору, в котором проводилась пропитка.

Электродные процессы изучали в растворах сульфатной кислоты с концентрацией 0,5...10 моль/м³ при температурах от 293...360 К в пределах плотностей тока от 10 до 5000 А/м², при которых омические составляющие анодного потенциала не превышали 50 мВ. Температура электролиза составляла 298 ± 3 К.

Подачу SO_2 осуществляли под давлением до начала появления первых пузырьков на фронтальной поверхности анода, таким образом обеспечивался газодиффузионный режим по всему объему анода.

Электрохимический синтез водорода с деполяризацией анодного процесса SO_2 протекает, в основном, в стационарном режиме, поэтому для изучения кинетических параметров анодного окисления SO_2 на платиновых электродах, а также на композиционных газодиффузионных графитовых электродах использовали метод стационарной вольтамперометрии. В работе использовался метод гальваностатических и потенциостатических поляризационных измерений.

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с применением ячейки ЯСЕ-2 и варьированием скорости развертки потенциала в диапазоне от 1 до 5 мВ/с. Электродные потенциалы пересчитаны относительно нормального водородного электрода [2].

Результаты исследований. Для исследования кинетических показателей анодного процесса использовались покрытия RuO_2 , MoO_3 , WO_3 и АУ, нанесенные на полированную платину. Поляриза-

ционные зависимости, полученные в растворе 1 моль/дм³ H₂SO₄, при температуре 293 К показывают, что все, использованные в качестве активаторов, вещества катализируют процесс окисления SO₂ в сравнении с графитом.

Исследованные анодные материалы можно расположить по убыванию их каталитической активности следующим образом Pt > RuO₂ > MoO₃ > WO₃ > АУ (рис. 1).

Поляризационные зависимости для всех исследуемых материалов, имеют тафелевский участок до 1500 А/м². Коэффициент b тафелевского уравнения на этом участке составил 65...70 мВ. Учёт омических составляющих для приведенных поляризационных зависимостей на всем исследованном диапазоне плотностей тока (до 4300 А/м²) показал, что лимитирующей является электрохимическая стадия. Омическая природа данных составляющих анодного потенциала подтверждается их линейной зависимостью в координатах ток – падение за меренного напряжения между анодом и электродом сравнения.

Следующий этап исследований проводился на анодах из графита марки ПГ–50, активированных АУ, Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃. Показано, что все вещества, использованные в качестве активаторов, способствуют снижению анодного потенциала окисления SO₂ в сравнении с графитом. По каталитической активности их можно разместить в следующем порядке Pt > RuO₂ > MoO₃ > WO₃ > АВ.

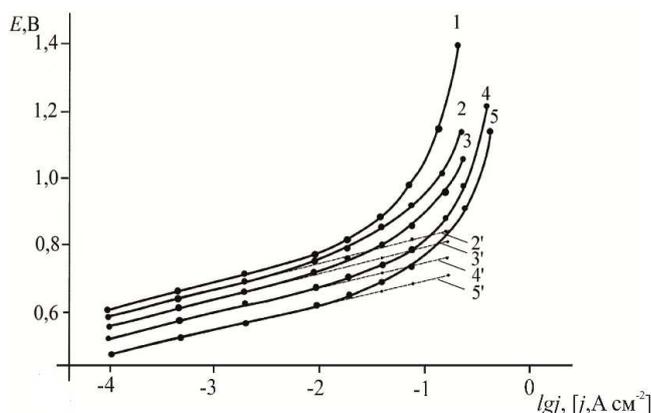


Рисунок 1 – Анодные поляризационные зависимости в растворе 1 моль/дм³ H₂SO₄ при 293 К: 2',3',4',5' – с учетом омических составляющих; 1,2,3,4 – без учета омических составляющих; 1 – активированный уголь, 2 – WO₃, 3 – MoO₃, 4 – RuO₂, 5 – Pt

Нанесение активных покрытий в виде композиций АУ с Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ дало синергетический эффект, что позволило снизить анодный потенциал по сравнению с покрытием индивидуальными Pt, RuO₂, MoO₃, WO₃ на 120...130 мВ.

Композиционные покрытия с применением WO_3 и MoO_3 выявили каталитическую активность при потенциалах анода до 0,6...0,7 В. При более высоких потенциалах, структура этих оксидов приближалась к стехиометрической, что приводило к снижению каталитической активности этих оксидов и возрастанию электрического сопротивления. Установлено содержание компонентов композиционного покрытия, что соответствует максимальному значению каталитической активности, (mg/cm^2): АУ – 35...39; WO_3 – 3,8...4,0; MoO_3 – 13...15.

Дальнейшие исследования были проведены на пористых графитовых анодах, активированных композициями АУ + Pt и АУ + RuO_2 .

Подтверждено, что использование композиции АУ + RuO_2 позволило получить такие же высокие кинетические показатели процесса окисления SO_2 , как и использование композиции АУ + Pt.

Исследование влияния количества RuO_2 в композиционном покрытии были проведены аналогично исследованиям количества платины. Установлено, что увеличение содержания RuO_2 в композиционном покрытии до 1,8...2,0 mg/cm^2 способствует снижению анодного потенциала. Дальнейшее увеличение количества RuO_2 в композиционном покрытии не влияет на значение анодного потенциала.

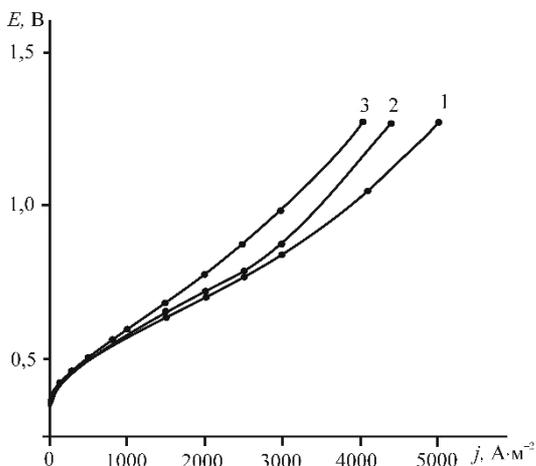


Рисунок 2 – Влияние количества Pt (mg/cm^2) на вольтамперные зависимости: 1 – 1,8; 2 – 3,0; 3 – 5,6

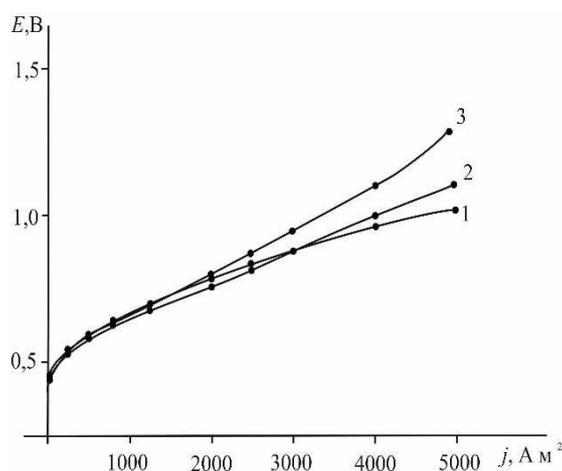


Рисунок 3 – Влияние количества RuO_2 (mg/cm^2) на вольтамперные зависимости: 1 – 1,8; 2 – 3,0; 3 – 5,6

Для исследований использовали аноды с активным покрытием состава: АУ – 35...39 mg/cm^2 , RuO_2 – 1,8...2,0 mg/cm^2 .

Влияние количества RuO_2 на вольтамперные зависимости приведены на рис. 2.

Выводы. Обоснован состав активных покрытий газодиффузионных электродов, которые обеспечивают максимальное снижение потенциала электрода, его высокую электропроводность и износостойкость. Установлено, что для гетерофазного окисления SO_2 целесооб-

разно использовать газодиффузионный анод на основе ПГ-50 со следующим содержанием активирующих добавок, (мг/см²): АУ – 35...39; WO₃ – 3,8...4,0; Pt – 1,8...2,0; MoO₃ – 13...15; RuO₂ – 1,8...2,1.

ЛИТЕРАТУРА

1 Staser J.A. Quantifying Individual Potential Contributions of the Hybrid Sulfur Electrolyzer. / J.A. Staser, M.B. Gorenssek, J.W. Weidner // Journal of the Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 6 (157). – P 952 – 958.

2 Тульская А.Г. Композиционные газодиффузионные аноды для реализации сульфатнокислотного способа получения водорода / Б.И. Байрачный, А.Г. Тульская, В.Б. Байрачный // Журнал прикладной химии. – Санкт-Петербург. – 2013. – Т. 86. – Вып. 11. – С. 1780-1785.

УДК 544.653.23

Л.В. Ляшок, проф. канд. техн. наук; В.П. Гомозов, доц. канд. техн. наук
(НТУ «ХПИ» г. Харьков);

Л.И. Скатков («Agro» Ltd г. Беэр-Шева, Израиль);

С.А. Водолажченко, магистрант (НТУ «ХПИ» г. Харьков)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Электрохимический метод формирования пористых анодных оксидных пленок (АОП) на вентильных металлах (Al, Ti, Nb, Ta и др.) привлекает внимание многих исследователей, т.к. позволяет создавать оксидные материалы с управляемой наноструктурированной морфологией поверхности [1, 2].

Нанопористый оксид ниобия и тантала обладает уникальными свойствами (поры нанометрового размера, высокая химическая и термическая стойкость, каталитическая активность и др.), что делает его перспективным с практической точки зрения. Данные материалы характеризуются возможностью эффективного их применения для создания широкого спектра устройств, таких как газовые сенсоры, солнечные батареи, катализаторы, тонкопленочные литиевые аккумуляторы и др. Следовательно, разработка технологии электрохимического формирования пористых АОП на ниобии и тантале исследование их свойств имеет существенную научно-техническую значимость.

Опубликованные исследования по синтезу и управлению морфологией пористого оксида ниобия ПОН и тантала ПОТ немногочисленны, поскольку они являются сравнительно новыми материалами. Известно, что в зависимости от условий электролиза на ниобии и тан-

тале может быть сформирован аморфный или кристаллический оксид с различной морфологией поверхности. Однако в литературе практически отсутствует корреляция структурных параметров ПОН и ПОТ с условиями его формирования. Настоящая работа посвящена изучению роли активатора и режима анодирования в формировании нанопористого оксида ниобия и тантала аморфного или кристаллического типов.

В данной работе рассматривали исходную структуру поверхности ниобия и тантала как дефектную, содержащую естественную пленку оксида, наследующую дефекты поверхности после подготовительных операций. Предположили, что в связи с этим, вдоль поверхности этих металлов при наложении потенциала распределение электрического поля неоднородное, а скорости процессов электрохимического роста и растворения оксида на различных участках поверхности неодинаковы и зависят от степени ее дефектности и состава жидкостной обкладки двойного электрического слоя. В дефектных участках процесс растворения должен протекать ускоренно с образованием зародышей пор.

Анализ литературы [1, 2, 3] свидетельствует, что ПОН и ПОТ образуется во фторидсодержащих электролитах, слабо растворяющих оксидную пленку. Анионный состав электролита существенно влияет на динамику процессов в энергетически неоднородном пассивирующем слое. По сорбционной способности фторид-ион проявляет активирующее действие. Депассивация образца начинается на участках с наибольшей активностью, а затем в этот процесс вовлекаются и менее активные участки. Взаимодействие фторида с поверхностью АОП приводит к образованию водорастворимых комплексов $[\text{NbF}_7]^{2-}$ и $[\text{TaF}_7]^{2-}$, что вызывает локальное растворение оксида, способствующее зарождению пор и формированию пористой структуры АОП.

Поляризационные измерения проводили на потенциостате ПИ 50-1.1 при скорости развертки потенциала $1 \cdot 10^{-2}$ В/с в потенциодинамическом режиме. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Величины потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода.

Для развития представлений об общих закономерностях электрохимического поведения ниобия и тантала в кислом электролите 1 М H_2SO_4 и объяснения влияния природы катиона рассмотрим анодные поляризационные зависимости (рисунок 1).

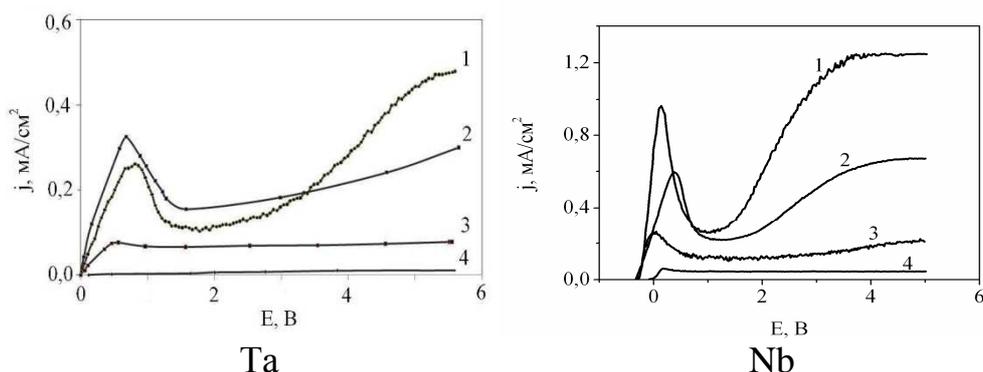


Рисунок 1 – Потенциодинамические анодные поляризационные зависимости на ниобии и тантале: 1) 1M H₂SO₄ + 0,25M NH₄F; 2) 1M H₂SO₄ + 0,25M NaF; 3) 1M H₂SO₄ + 0,25M HF; 4) 1M H₂SO₄.

На полученных кривых наблюдается максимум в диапазоне потенциалов от +0,05 до +0,45 В, который соответствует формированию барьерной пленки на ниобии, причем в электролитах 1 и 2 следующий подъем тока, соответствующий росту пористого оксида, значительно выше, чем в растворах 3 и 4. Такое поведение системы можно объяснить тем, что скорость растворения активных центров поверхности в этих электролитах сопоставимо со скоростью образования АОП.

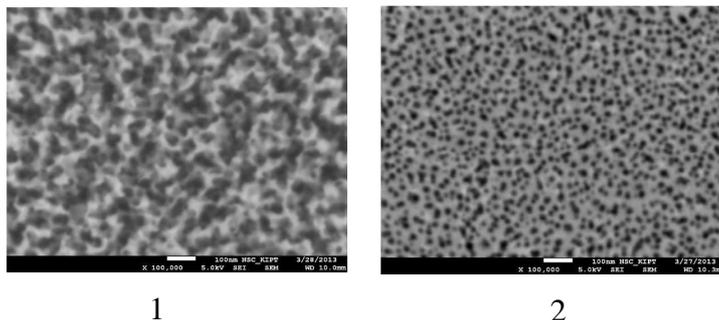


Рисунок 2 - СЭМ поверхности анодного оксида ниобия синтезированного в течение 1 ч.: 1) 1 M H₂SO₄ + 0,5 M HF, 60 В; 2) 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF, 20В

В АОП на тантале и ниобии возможно образование кристаллической фазы при температуре ниже 373 К, если пленка, контактирующая с электролитом, находится под действием сильного электрического поля. В отличие от термической кристаллизации в этом случае не происходит превращения аморфной АОП в кристаллическую, а кристаллы растут на поверхности металла под уже существующей аморфной пленкой. Как было отмечено выше, при электрохимическом формировании АОП на тантале и ниобии варьируя режимом анодирования возможно получать кристаллическую структуру оксида. Для развития кристаллов необходимо длительное время, поэтому такая кристаллизация наблюдается при вольтстатическом анодировании.

Морфологию и толщину полученных покрытий изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов JSM-7001F и JSM-6390LV.

Растущие кристаллы имеют форму неправильных многогранников (рис. 3). Такое кристаллическое образование состоит из игольчатых кристаллов, радиально расходящихся от начала ядра кристаллизации. Неправильная форма кристаллов связана с тем, что секторы растут с различной скоростью.

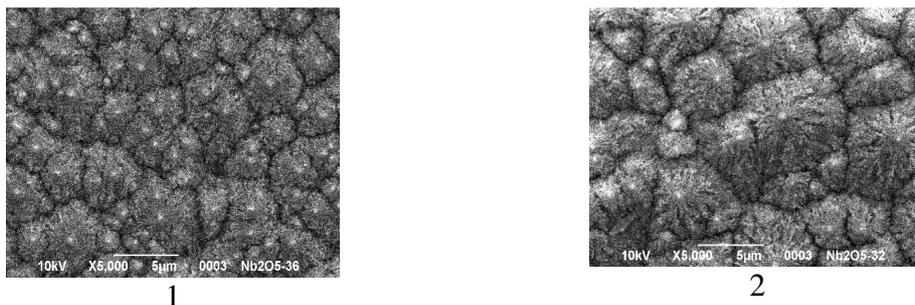


Рисунок 3 - СЭМ поверхности анодного оксида ниобия синтезированного в течение 5 ч. при 60 В: 1) 1 М Н₂SO₄ + 0,5 М HF; 2) 1 М Н₂SO₄ + 1 М HF

Все микроконусы состоят из сильно разветвленных нановолокон оксида ниобия и создают очень развитую поверхность, которая может иметь разнообразное функциональное применение, учитывая, что кристаллический оксид ниобия значительно более устойчив при повышении температуры, чем соответствующий аморфный оксид.

Таким образом, проведенные исследования показали влияние природы электролита на формирование пористого оксида ниобия. Использование активатора (фторида) позволяет на начальной стадии анодирования обеспечивать условия для формирования оксида с различной морфологией поверхности. Варьируя режимом анодирования на ниобии можно синтезировать пористые АОП аморфной или кристаллической структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Байрачный Б.И., Андрющенко Ф.К. Электрохимия вентильных металлов / Б.И. Байрачный, Ф.К. Андрющенко. – Х: «Вища школа». Издательство при Харьковском университете, 1985.
2. Minagar S., Berndt C.C., Wang J., Ivanova E., Wen C. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces // *Acta Biomaterialia*. –2012. – Vol. 8, № 8. – P. 2875–2888.
3. Yu H, Zhu S, Yang X, Wang X, Sun H, Huo M (2013) Synthesis of Coral-Like Tantalum Oxide Films via Anodization in Mixed Organic-Inorganic Electrolytes. *PLoS ONE* 8(6): e66447.

УДК 669.02/.09

Л.В. Ляшок, канд. техн. наук; С.Г. Дерибо, канд. техн. наук;

Е.П. Данильченко, магистрант;

Е.Н.Ташликович, магистрант (НТУ«ХПИ» г.Харьков)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ СЕРЕБРА И СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Уникальная микроструктура ультрадисперсных порошков придает им ряд новых свойств. Особенности микрогеометрии, высокая удельная поверхность, энергонасыщенность ультрадисперсных систем открывает широкие возможности для создания новых материалов на их основе.

Особое место занимают полимерные композиции с ультрадисперсным металлическим наполнителем, которые находят широкое применение в электронной промышленности при создании токопроводящих паст и клеев для холодной пайки деталей электронных приборов, светоизлучающих диодов в часах и микрокалькуляторах, гибких кабелей и др.

В основном в электропроводящих композициях используют серебро, благодаря его высокой электропроводимости и стойкости к окислению.

На фоне многообразия методов получения дисперсных порошков металлов, наиболее актуальным представляется электрохимический метод, который не требует применения дорогостоящих оборудования и реактивов, использования вакуума или атмосферы инертного газа, очень высоких или наоборот, очень низких температур.

Известно, что электролитические порошки, полученные при постоянном перенапряжении, характеризуются однородностью по гранулометрическому составу. Технологические характеристики порошка, такие как его насыпная плотность, текучесть, существенно зависят от режимов поляризации.

В рамках модели установившегося процесса роста дендритов скорость их удлинения определяется плотностью тока разряда ионов серебра на вершинах дендритов (j_b), в то время как скорость утолщения предельной диффузионной плотностью тока (j_{np}). Если в процессе электролиза отношение j_b/j_{np} остается неизменным, то осажденный порошок серебра характеризуется однородностью гранулометрического состава.

Перенапряжение, сопровождающее разряд ионов серебра на вершинах дендритов, определяется суммой активационного и диффузионного перенапряжений:

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{j_b}{j_0}; \quad \eta_c = \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left(1 - \frac{j_b}{j_{np}} \right),$$

где j_0 , α – параметры перехода, j_b – плотность тока на вершинах дендритов, j_{np} – предельная плотность тока разряда.

Расчет кинетических и диффузионных характеристик роста дендритов позволяет оценить составляющие перенапряжения. С ростом заданного перенапряжения увеличивается доля диффузионной составляющей, повышается содержание игл с неоднородной поверхностью. При этом уменьшается насыпная плотность порошка и его текучесть. Снижение заданного перенапряжения, повышающее вклад активационной составляющей, приводит к росту содержания сферолитических кристаллов, возрастанию насыпной плотности и текучести порошка. Повышение активационной составляющей перенапряжения с ростом концентрации серебра в растворе приводит к преобладанию в порошке сферолитических частиц, повышению его насыпной плотности. Структура дендритного осадка зависит от режима электролиза.

В гальваностатическом режиме форма и поперечный размер частиц со временем существенно изменяется. Они постоянно утолщаются и внешний слой превращается в компактный осадок.

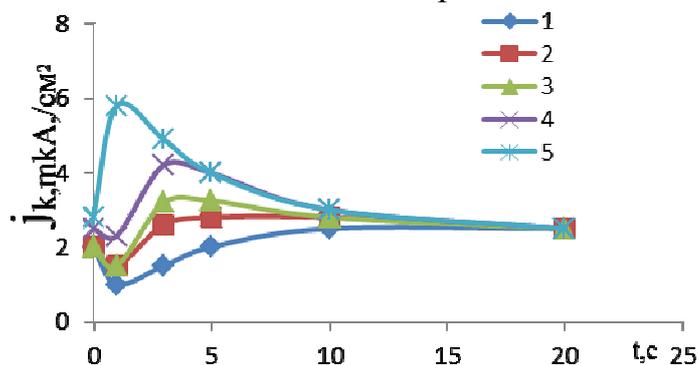
При выбранном перенапряжении и проведении электролиза в соответствующих этому перенапряжению потенциостатических условий можно получать однородный по структуре дисперсный осадок серебра с необходимыми свойствами. Однако, анализ формы тока, которая обеспечивает условия электролиза, приближающиеся к потенциостатическим, лучше всего описывается линейным законом. Поэтому условия, близкие к потенциостатическим, могут быть созданы при использовании гальванодинамического режима электролиза с линейной разверткой тока во времени.

Связь между перенапряжением и структурой рыхлого осадка серебра делает возможным облегчение его съема с катода в основном путем создания тонкого слоя при высоком перенапряжении со слабой адгезией. Последующий электролиз в гальванодинамических условиях, соответствующий постоянному низкому перенапряжению, обеспечивает однородную структуру осадка, а тонкий подслой легкое его осыпание.

Электрохимические исследования проводили гальваностатическим и потенциостатическим методами. Исследования выполнены на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 в комплекте с электронным самописцем.

Как следует из анализа поляризационных исследований катодного восстановления серебра (рис. 1) проведение процесса электроли-

за при концентрации соли более 0,1 моль / кг нецелесообразно, поскольку область выделения мелкодисперсных осадков мала.



1) 0,30; 2) 0,26; 3) 0,24; 4) 0,23; 5) 0,22; $C(\text{Ag}^+) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

Рисунок 1- Потенциостатические кривые осаждения серебра из азотнокислого раствора при различных значениях потенциала E, В

На начальном участке происходит образование зародышей и их рост. В результате чего ток начинает возрастать, на кривых появляется максимум.

Наличие максимума свидетельствует о перекрывании диффузионных зон при росте зародышей, хотя расстояние между зародышами намного больше их размеров. Затем основную роль начинают играть диффузионные ограничения, и происходит снижение токов.

При достаточно отрицательных потенциалах величины токов перестают зависеть от потенциала, нисходящие участки кривых сливаются, поверхность осадка приближается к постоянной величине, не зависящей от времени.

Микрофотография поверхности электрода показывает, что серебро осаждается на поверхность стеклоуглерода равномерно из-за изотропности подложки и ее нетекстурированности, что позволяет получать мелкокристаллический осадок металла (рис. 2).

Микрофотографическое изучение осадков металлов было выполнено с помощью микроскопа Метам РВ-22 в комплекте с цифровым фотоаппаратом «Nikon».



$E_{\text{э}} = +0,3 \text{ В}$, $C(\text{Ag}^+) = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$

Рисунок 2 - Микрофотография поверхности осадка Ag,

Поскольку структура и физико-химические свойства порошка в значительной степени определяются особенностями начальных стадий электрокристаллизации зародышей и их последующим ростом, вплоть до формирования дисперсной фазы, возникает необходимость в определении роли режима электросинтеза. Потенциостатическая модель формирования тонкодисперсных осадков серебра позволяет получать зародыши по своей форме, близкой к полусферической, перенос вещества к поверхности зародыша является медленной стадией.

После окончания электролиза производится размол осадков в планетарной мельнице, что позволяет повысить уровень технологических свойств порошка (текучесть и насыпную плотность). Полученный серебряный порошок явился основой при создании электропроводного клея для формирования коммутационных слоев на полимерных и алюминиевых подложках, склеивания пьезокерамических пластин, монтажа полупроводников и микросхем. Их использование обеспечивает стойкость электрических схем к ударам, вибрациям и постоянным перепадам температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баканов В.И., Ларина Н.В. Механизм образования и роста осадков при гальваностатическом осаждении металлов из разбавленных растворов. // Известия ВУЗов «Химия и химическая технология». – 2002. – №6. – Т. 45. – С. 86–91.

2. Ларина Н.В., Баканов В.И. Потенциостатическая модель формирования нанодисперсных осадков серебра на стеклоуглеродном электроде. // Теория и практика электрохимических технологий. Тез. докладов научно – практической конф. – Екатеринбург, 22–25 октября, 2003. – С. 43–44.

3. Ларина Н.В., Баканов В.И. Потенциостатическая модель формирования нанодисперсных осадков серебра. // Вестник УГТУ-УПИ 14(44) «Теория и практика электрохимических процессов», Екатеринбург. ГОУ ВПО УГТУ – УПИ 2004. – С. 115–120.

А.Ю. Бровин, доц., канд. техн. наук;
А.И. Фесенко, асп.; В.И. Тычина, магистрант
(НТУ «ХПИ», г. Харьков)

НАНЕСЕНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА НА СПЛАВЫ ТИТАНА КАТАФОРЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Синтетический аналог неорганической составляющей костной и зубной тканей гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – способен стимулировать репаративный остеогенез и восстанавливать травмированную кость, не вызывая реакции иммунного отторжения [1,2]. Поэтому задача получения равномерных гидроксиапатитных покрытий на поверхности сплавов титана в настоящее время актуальна, а ее решение востребована производителями имплантатов. Большинство предложенных способов получения покрытий на основе гидроксиапатита имеют существенные недостатки: золь-гель, плазменное, электролитическое осаждение, не обеспечивают достаточную воспроизводимость элементного и фазового состава, его однородность, существует проблема загрязнения покрытий компонентами растворов, недостаточной адгезии покрытий вследствие загрязнения подложек [2].

Известные способы электрофоретического нанесения дисперсного гидроксиапатита на металлическую основу из водных электролитов обеспечивают осаждение однородных покрытий на металлические поверхности достаточно сложного профиля. В данной работе, для улучшения равномерности покрытий гидроксиапатитом, предлагается использование неводного электролита на основе низших алканов с протондонорными добавками.

Известно, что низшие алканы в присутствии оснований ведут себя как слабые кислоты и проявляют протондонорные свойства. Таким образом, они могут диссоциировать с образованием протона и алкоксид-аниона. Частицы гидроксиапатита по своей природе являются основаниями и в среде низших алканов адсорбируют на своей поверхности недиссоциированные молекулы спирта. Адсорбированные молекулы диссоциируют с образованием протона и алкоксид-аниона. Затем происходит десорбция алкоксид-аниона и поверхность частицы гидроксиапатита получает положительный заряд [3]. Схема вероятного механизма процесса зарядки поверхности приведена на рис. 1. Косвенным доказательством такого механизма является тот факт, что свежеприготовленная гетерогенная система гидроксиапатит-алкан не позволяет вести осаждение с достаточной для практического применения скоростью. Это объясняется замедленностью описанных выше химических и адсорбционных процессов. Для образования достаточ-

ного количества заряженных частиц необходима длительная выдержка системы. Введение небольшого количества активной протондонорной добавки действует подобным образом и вероятный механизм процесса так же имеет три основных этапа. На первом этапе молекула добавки адсорбируется на участке частицы гидроксиапатита, который имеет основные свойства. На втором этапе происходит диссоциация молекулы, на третьем анион десорбируется, а протон остается, обеспечивая положительный заряд поверхности.

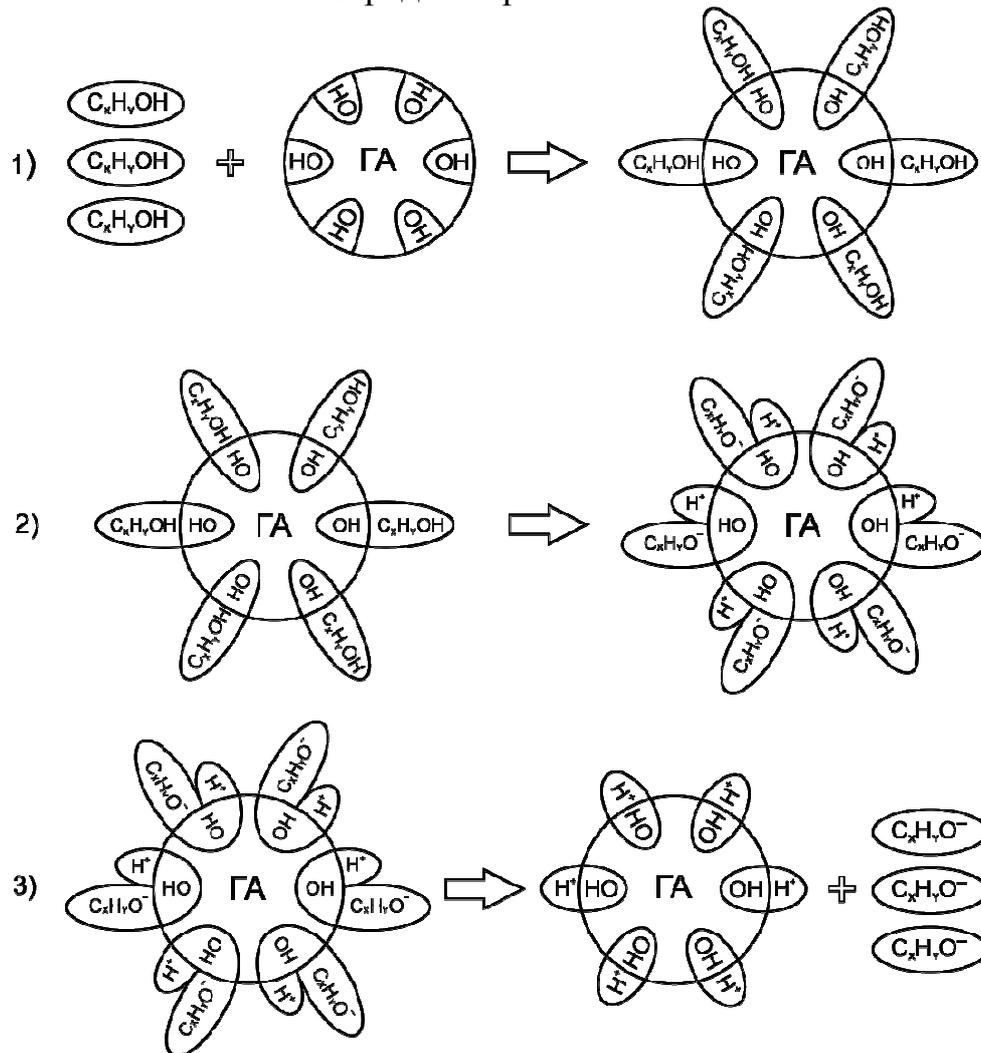


Рисунок 1 - Схема вероятного механизма процесса зарядки поверхности частиц гидроксиапатита

Дисперсный гидроксиапатит получали по методике, описанной в [2]. Конечный размер частиц в электролите не превышал 25 мкм. Катодная плотность тока изменялась в пределах от 0,1 до 0,6 мА/см², температура от 293 до 323К.

Известно, что напряжение является основной движущей силой электрофоретического переноса. Поэтому повышение напряжения и,

соответственно, напряженности электрического поля это один из путей интенсификации процесса. Для изучения влияния напряженности электрического поля на скорость процесса осаждения была выполнена серия измерений, в которых напряженность менялась в диапазоне от 20 до 150 В/см. В качестве электролита использовалась суспензия с содержанием твердой фазы гидроксиапатита в количестве 15 г/дм³. Вторая серия измерений проводилась в присутствии протондонорной добавки в количестве 0,75 ммоль/дм³.

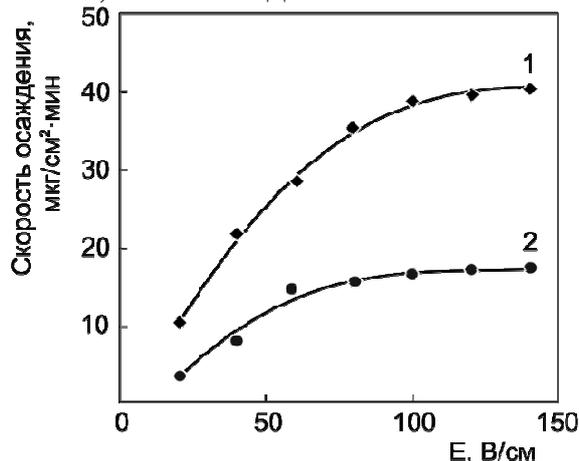


Рисунок 2 - Зависимость скорости электрофоретического осаждения гидроксиапатита от напряженности электрического поля E с протондонорной добавкой (1) и без нее (2)

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2 показывают, что, влияние напряженности электрического поля в обоих случаях сходно. Графические зависимости можно условно разделить на две части. Первая часть соответствует диапазону E от 20 до 70 В/см и характеризуется резким увеличением скорости осаждения с ростом напряженности поля. На второй части зависимости рост скорости осаждения замедляется и при величинах превышающих 120 В/см скорость осаждения стабилизируется. Так же напряженность поля оказывала значительное влияние на однородность и равномерность полученных покрытий на образцах имплантатов сложной геометрической формы. При напряженности поля более 70 В/см наблюдалась неравномерность на резьбах. Характер неравномерности заключался в том, что на витках резьбы осаждалось избыточное количество покрытия, тогда как на заглубленных участках покрытие имело недостаточную толщину или отсутствовало вовсе. Так же при напряженности поля более 100 В/см покрытия получались грубыми, с видимой неравномерностью рельефа. Таким образом можно сделать вывод о том, что для получения равномерных покрытий на образцах имплантатов сложной формы целесообразно использовать напряжения, обеспечивающие напряженность электрического поля в пределах от 35 до 70 В/см.

В результате проведенной работы на металлической основе (сплав ВТ-6) были получены равномерные осадки гидроксиапатита различной толщины. Последующий обжиг осадка в атмосфере азота при 1150К позволил получить сплошное покрытие, представляющее собой кристаллическую фазу состава Ca/P \approx 1,67.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sam Zhang. Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications. Series: Advances in Materials Science and Engineering. CRC Press, 2013. 463 p.
2. Синтез нанокристаллических пленок гидроксиапатита / В.М. Иевлев, Э.П. Домашевская, В.А. Терехов, В.М. Кашкаров, В.М. Вахтель, Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев, С.М. Баринов, В.В. Смирнов, Е.К. Белоногов, А.В. Костюченко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т.9. – №3. – С. 209-215.
3. Zude FENG, Qishen SU, Zuochen LI. Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coating. J Mater Sci Technol, 2003, 19(01): 30-32/

УДК 621.35

В.М. Артеменко¹, доц. канд. техн. наук;
А.А. Майзелис¹, канд. техн. наук;
Л.П. Шевченко², В.И. Сендецкая²
(¹НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина,
²ТЦ «Полимер-механика», г. Харьков, Украина)

АСПЕКТЫ ВЫБОРА ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Введение. Цинковые покрытия занимают ведущее место среди гальванических покрытий благодаря обеспечению надежной защиты стальной основы от коррозионного разрушения.

На основании обзора электролитов цинкования можно констатировать, что из многих сотен запатентованных электролитов (на основе как простых гидратированных, так и комплексных ионов цинка) лишь некоторые прошли испытание временем и условиями производства и используются в промышленности. В настоящее время получили распространение высокоэффективные современные технологии, в которых наибольшее применение нашли три основные группы электролитов: электролиты на основе простых гидратированных ионов цинка, аммиакатные электролиты и электролиты, содержащие гидроксокомплексы цинка.

Методика. Для проведения сравнительной оценки из каждой группы выбраны электролиты, которые хорошо зарекомендовали себя

на производстве (см. табл.), а именно: слабокислый хлоридный электролит блестящего цинкования AZUR HT 4 (успешно работает на Харьковском метизном заводе, состав 1), аммиакатный электролит, содержащий новое поколение органических добавок «Эколипакс» (используется в гальваническом цехе Крюковского вагоностроительного завода, Полтавская область, состав 2), а также электролиты блестящего цинкования на основе гидрокомплексов с композициями органических добавок «Grovision» (составы 4, 5) и «Колцинк АЦФ-2» (состав 6).

Кинетику катодных процессов исследовали методом анализа вольтамперограмм, полученных на цинковом электроде площадью 1 см². Измерения проводили в трехэлектродной ячейке при помощи потенциостата ПИ-50.1. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид серебряный электрод (значения потенциалов на рисунках приведены по этому электроду). Вольтамперограммы снимали со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с. Результаты регистрировали в электронном виде с передачей данных на ПК[2].

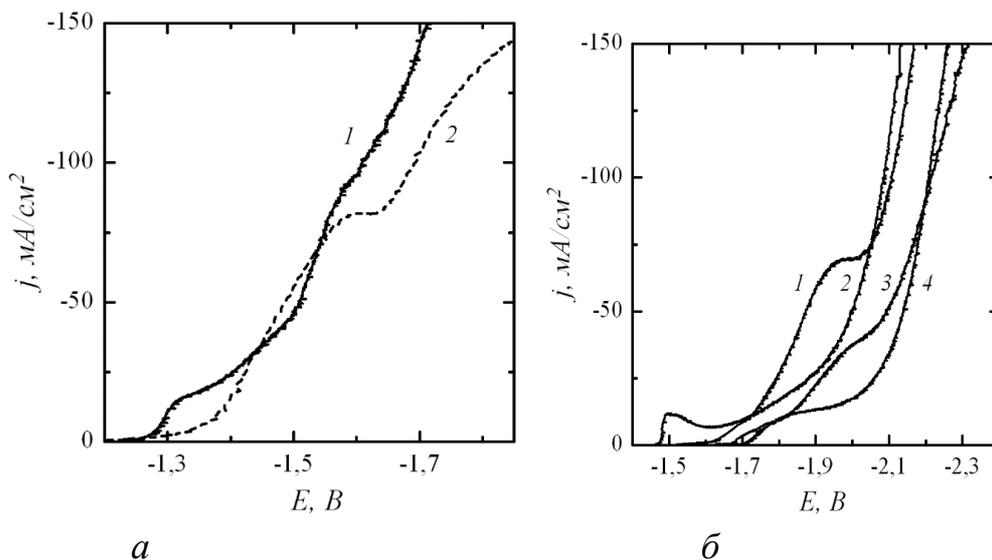
Таблица – Составы электролитов и режимы работы

Компоненты и режимы работы	Номер электролита и концентрация компонентов					
	1	2	3	4	5	6
ZnCl ₂	45-55					
ZnSO ₄		50-70				
ZnO			15	15	15	15
KCl	200-250					
NH ₄ Cl		150-200				
H ₃ BO ₃	15-30	20-30				
NaOH			150	150	150	150
"Еколипакс-БС-К"		30-40				
"Еколипакс-БСК-Б"		1-2				
Grovision Base, мл/дм ³				10-12	10-12	
Grovision Brightner, мл/дм ³					1-2	
Колцинк АЦФ, мл/дм ³						25
pH	4,5 - 5,5	5,0 - 5,5				
Температура, °С	15 - 50	15-30	15-30	15-30	15-30	15-30
Плотность тока, А/дм ²	1-4	1-4	1-5	1-5	1-5	1-5

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены катодные поляризационные зависимости, полученные в хлоридном (рис. 1а, кр. 1) и аммиакатном (рис. 1а, кр. 2) электролитах. В аммиакатном электролите цинк находится в виде положительно заряженных комплексов состава $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ($K_n = 2 \cdot 10^{-9}$).

Поляризационная зависимость выделения цинка из хлоридного электролита имеет два, существенно отличающихся участка, иллюстрирующих изменение условий разряда ионов цинка. Ход катодной поляризационной зависимости в аммиакатном электролите свидетель-

ствуется о разряде одного вида комплексных ионов. Из анализа представленных на рис.1 зависимостей следует, что из аммиакатного электролита цинк выделяется с большей поляризацией. Поляризуемость также несколько выше, чем при выделении цинка из хлоридного электролита. Вследствие этого качество покрытий, осаждаемых из аммиакатного электролита, несколько выше.



**Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые в электролитах:
1а – 1, 2а – 2, 1б - 3, 2б – 4, 3б – 5, 4б – 6.**

Из комплексных электролитов более перспективными являются щелочные электролиты на основе гидроксокомплексов цинка $Zn(OH)_4^{2-}$ ($K_H = 2,18 \cdot 10^{-15}$). Известно, что без специально подобранных органических ПАВ получить качественные покрытия из щелочных электролитов невозможно. Вероятно это является следствием разряда комплексов цинка с более низким координационным числом, о чем свидетельствует пик на начальном участке поляризационной зависимости в щелочном электролите без ПАВ (рис. 1б, кривая 1). При введении композиций добавок пик исчезает, а выделение цинка происходит с высокой поляризацией и поляризуемостью (рис. 1б, кр. 2, 3, 4), что обуславливает осаждение мелкокристаллических равномерных по толщине покрытий. Используемые в работе добавки «Grovision Brithtener» и «Колцинк АЦФ-2» к тому же обеспечивают осаждение блестящих покрытий.

В работе определены наиболее важные технологические характеристики электролитов: диапазон рабочих плотностей тока, выход по току (BT), рассеивающая способность (PC) [1].

Хлоридный и аммиакатный электролиты характеризуются высокими BT (рис. 2а, кр. 1, 2), тогда как в щелочных электролитах BT с ростом плотности тока снижается. Вместе с тем, такая зависимость BT

от плотности тока способствует осаждению равномерных по толщине покрытий.

Оценку PC исследуемых электролитов проводили по методу Хулла при плотности тока 2 A/дм^2 . По сравнению с аммиачным и слабокислым электролитами (рис. 2б, кр. 1, 2) соотношение максимальных и минимальных привесов на x катодах в щелочных растворах снижается в 3-4 (рис. 2б, кр. 3, 4), что свидетельствует о более высокой PC этих электролитов.

В последнее время на смену стальным гальваническим ваннам все чаще приходит оборудование из полимерных материалов. Полимерные ванны не требуют футеровки, являются химически и коррозионно стойкими, имеют эстетичный внешний вид.

Гибкая технология изготовления такого оборудования налажена на ТЦ «Полимер-механика», г. Харьков, Украина. Предприятие изготавливает оборудование для гальванических цехов из полипропилена, полиэтилена, фторопласта, поливинилхлорида. Указанные материалы характеризуются высокой химической стойкостью, износостойкостью, термостойкостью, механической прочностью. На предприятии изготавливают различные конструкции гальванических ванн стационарного, барабанного и колокольного типов, фильтрационные и вентиляционные установки, устройства для нагрева и поддержания уровня электролитов и многое другое.

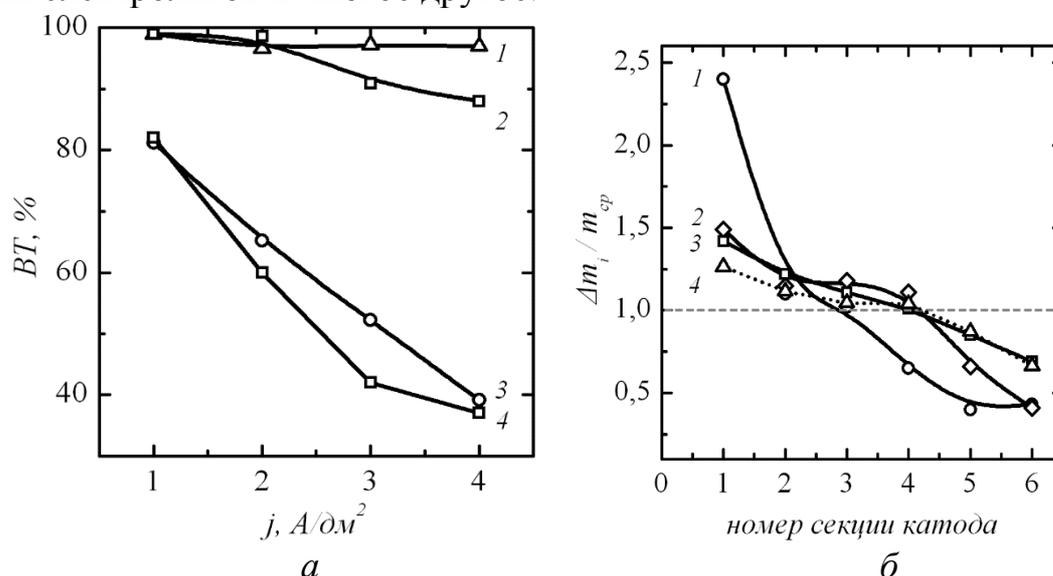


Рисунок 2 – Зависимость выхода по току от плотности тока (а) и рассеивающей способности в электролитах: 1а, 1б – №1; 2а, 2б – №2; 3а, 3б – №5; 4а, 4б – №6

Конструкторы ТЦ «Полимер-механика» выполняют заказы по проектированию автоматических автооператорных линий, оснащенных средствами автоматического контроля технологических парамет-

ров процессов. Оборудование изготавливаются под ключ, устанавливается и успешно работает на многих заводах Украины.

Выводы. Установлено, что щелочные электролиты с добавками «Grovision» и «Колцинк АЦФ-2» пригодны для нанесения покрытий на детали сложной конфигурации.

ТЦ «Полимер-механика» (г.Харьков) изготавливает современное гальваническое оборудование из полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орехова В.В. , Байрачный Б.И. Теоретические основы гальваностегических процессов. – Киев: Выща шк., 1988. – 208 С.

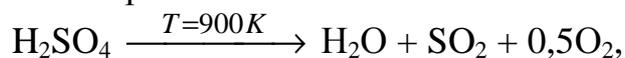
2. Сахненко М.Д., Артеменко В.М. Кінетика електродних процесів: навч. посіб. – Харків: НТУ «ХП», 2014. – 205 С.

УДК 621.35

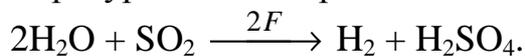
А.Г. Тульская¹, ст. преп., канд. техн. наук;
В.Б. Байрачный¹, проф., канд. техн. наук;
И.В. Сенкевич¹, доц., канд. техн. наук;
С.А. Самойленко², доц., канд. техн. наук;
(¹НТУ «ХПИ», ²ХГУПТ, г. Харьков)

ИСПЫТАНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА С ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ АНОДНОГО ПРОЦЕССА SO₂

Вступление. Наиболее перспективным путем развития электрохимического способа получения водорода является решение вопросов технической реализации сульфатнокислотного цикла (фирмы "Вестингауз"). Он состоит из двух ступеней, первая – высокотемпературная – осуществляется термохимически:



а вторая – низкотемпературная – электрохимически :



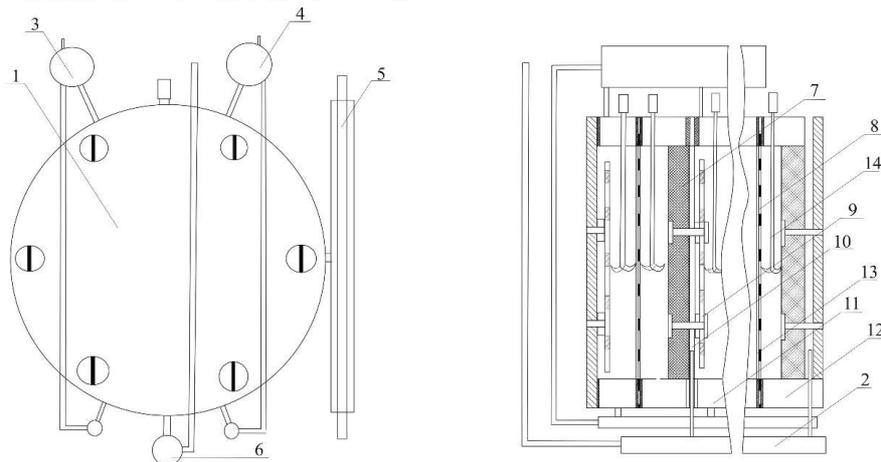
При этом ЭДС электрохимической ячейки с деполяризацией анодного процесса SO₂ при 300 К составляет 0,17 В, в то время как для процесса электролиза воды теоретически необходимая разность потенциалов составляет 1,23 В. Таким образом, практическая реализация цикла электролиза с деполяризацией анодного процесса SO₂ требует 30...60 % электроэнергии, необходимой для процесса прямого электролиза воды.

Крупномасштабное внедрение данного метода требует применения более доступных анодных материалов. Исследования, проведенные на кафедре технической электрохимии НТУ «ХПИ», показали перспективность использования газодиффузионных анодов, выполненных из пористого графита ПГ – 50, активированного композициями активированный углерод – платина (АУ + Pt) и активированный углерод – оксид металла (АУ + RuO₂, MoO₃, WO₃).

Композиционное покрытие на основе активированного углерода и платины, нанесенное на газодиффузионную графитовую основу, является наиболее эффективным из исследованных покрытий, при электрохимическом окислении SO₂ в сульфатнокислотном цикле получения водорода. Наиболее перспективной заменой платине по величине анодного потенциала является композиция АУ + RuO₂.

Методика испытаний. Лабораторный электролизер биполярного типа с токовой нагрузкой до 4 А позволял проводить укрупненные испытания и состоял из 3 ячеек специальной конструкции (рис.1).

Электролизные ячейки состоят из анодного и катодного блоков, разделенных катионпроводящей мембраной. В качестве мембраны использовались МК – 40, МФ – 4СК, Nafion. Анод выполнен из пористого графита ПГ – 50, активированного композициями на основе АУ + RuO₂ и АУ + MoO₃. В пористом графите с тыльной стороны выполнена проточка глубиной 6 мм для равномерного распределения SO₂ по высоте графитового электрода. Толщина газодиффузионной части анода 5 – 6 мм. Газодиффузионный электрод клеивали в пластиковый корпус. В качестве катода использовали плоские перфорированные пластины из стали AISI 904L.



- 1 – корпус, 2 – коллектор подачи SO₂, 3 – брызгоотделитель SO₂,
 4 – брызгоотделитель водорода, 5 – регулятор уровня электролита,
 6 – коллектор подачи SO₂ в анолит, 7 – анод, 8 – мембрана, 9 –катод,
 10 –биполярный электрод, 11 – корпус катодного пространства,
 12 – корпус анодного пространства, 13 – сепаратор, 14 – геберы

Рисунок 1 – Лабораторный электролизер

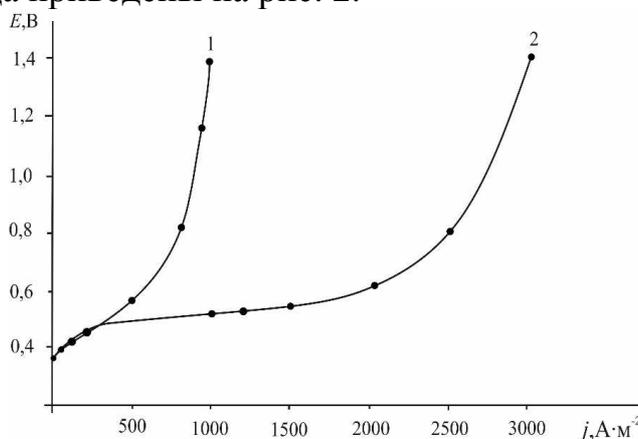
Газообразный SO_2 из баллона подводился к коллектору 2, расположенному в нижней части электролизера. Из коллектора через штуцеры осуществлялась подача SO_2 в каждый газодиффузионный анод электролизера. В конструкции электролизера была предусмотрена возможность подачи SO_2 в пространство между мембраной и фронтальной стороной газодиффузионного электрода.

Электролизер состоит из трех ячеек мембранного типа. Электрод 7 – биполярный, 9 – монополярный катод. Анодное и катодное пространство разделено мембраной 8. В электродные пространства вмонтированы капилляры 14 с ртутно сульфатными электродами сравнения. Расположение геберов, каждый из которых осуществлял подвод к своему электроду сравнения, позволяло замерять падение напряжения в аноде, катоде, мембране, анолите и католите.

Во время лабораторных испытаний в катодное пространство электролизера подавали раствор сульфатной кислоты с концентрацией $490\text{...}500 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$, в анодное пространство – раствор сульфатной кислоты с концентрацией $100\text{...}250 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$. В анодные блоки ячеек подводился SO_2 .

Результаты эксперимента. Исследовались два режима подачи SO_2 в зону анодного процесса.

В качестве альтернативы газодиффузионному режиму работы электродов рассматривалась возможность подачи SO_2 в нижнюю часть анодной камеры с фронтальной стороны графитового анода (проточный режим). Такой режим работы установки значительно облегчал стабилизацию гидродинамического режима работы электродной ячейки, однако, приводил к росту напряжения электролиза на $8\text{...}9 \%$ при плотности тока $500 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ и $12\text{...}14 \%$ при плотности тока $1000 \text{ А}\cdot\text{м}^{-2}$ за счет роста падения напряжения в анолите и потенциала анода. Результаты исследования влияния способа подачи SO_2 к поверхности анода приведены на рис. 2.



1 – проточный режим; 2 – газодиффузионный режим

Рисунок 2 – Влияние режима электролиза на потенциал анода

При работе электролизера в газодиффузионном режиме предельная плотность тока составляла $2500...3000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, а при работе в проточном режиме – $600...700 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, что может быть объяснено ростом сопротивления электролита

Изучалось два конструктивных решения расположения катода:

1. Перфорированный катод, прилегающий к поверхности мембраны.

2. Перфорированный катод, расположенный на удалении от поверхности мембраны.

По первому варианту было минимизировано падение напряжения в катодите. Однако через 2,5...3 часа работы электролизера был замечен рост потенциала катода. После разборки электролизера оказалось, что фронтальная сторона катода покрыта элементарной серой. Сера восстановилась на поверхности катода из гидратированных соединений S(IV) . При работе электролизера с удаленным расположением катода также наблюдалось восстановление серы на поверхности катода, однако она отделялась от поверхности катода выделяющимся водородом. При замене католита коллоидная сера оседала, благодаря чему было возможно ее отделение путем декантации или фильтрации. По результатам испытаний вариант расположения катода в непосредственной близости от мембраны был признан нецелесообразным. Для дальнейших испытаний расстояние между катодом и мембраной составляло 5 мм.

Выводы. Испытания лабораторного электролизера подтвердили эффективность сульфатнокислотного цикла получения водорода по сравнению с водно-щелочным электролизом. При проведении электролиза с целью получения водорода целесообразно использовать в качестве анолита $1,0...2,5 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. В $1,0 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, при плотности тока $1000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ и $303\pm 5 \text{ K}$ напряжение на ячейке лабораторного электролизера составило 1,30 В, что соответствует удельному расходу электроэнергии $3,1 \text{ кВт}\cdot\text{ч}$ на 1 м^3 водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gorensek, M.B., Summers, W.A.* Hybrid sulfur flowsheets using PEM electrolysis and a bayonet decomposition reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2009, pp. 4097-4114.

2. *Anu Lokkiluoto* Fundamentals of SO_2 depolarized water electrolysis and challenges of materials used, Doctoral dissertation for the degree of Doctor of Science. – Helsinki, 2013. – 144 p.

3. *Colon-Mercado, H. R., D. T. Hobbs, D. B. Coleman and A.A. Ekechukwu*, “Initial Component Test Results for an SO_2 Depolarized Electrolyzer Cell Design, WSRC-STI-2006-00064, August 2006.

УДК 621.891.2

А.Г. Кононов, канд. физ.-мат. наук, В.А. Кукареко, д-р физ.-мат. наук,
И.Ю. Тарасевич
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск)
Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук, В.С. Шендюков,
(НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ, МИКРОТВЕРДОСТЬ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ Ni-B

Интерес к электрохимическим и химическим покрытиям Ni-B вызван уникальным комплексом присущих этим материалам физико-химических и механических свойств. В частности, покрытия Ni-B характеризуются достаточно высокой твердостью, коррозионной стойкостью и износостойкостью, а также хорошей электропроводностью, магнитными свойствами и способностью экранировать высокочастотные электромагнитные излучения. Вместе с тем влияние отжига на структуру и триботехнические свойства Ni-B покрытий изучены недостаточно. Целью настоящей работы являлось исследование влияния низкотемпературного отжига на структурное состояние, микротвердость и триботехнические свойства Ni-B покрытий.

Покрытия Ni-B были получены методом электрохимического осаждения из электролита, содержащего 240 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 36 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 31 г/л H_3BO_3 и 57 г/л Na_2SO_4 и 0,1–20 г/л $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$. В качестве подложки использовали цилиндрические медные образцы ($\varnothing 10$ мм, высота 7 мм). Осаждение Ni и Ni-B проводили в термостатируемой ячейке ($60 \pm 2^\circ\text{C}$) при вертикальном колебании катода с частотой 30 мин^{-1} и плотности катодного тока $0,02 \text{ А/см}^2$. Содержание бора в покрытиях Ni-B в пределах 4 – 10 ат. % и определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с помощью лазерного анализатора LEA-S500. Толщина покрытий электроосажденных покрытий Ni и Ni-B составляла 25 – 30 мкм. Отжиг покрытий осуществляли в муфельной печи SNOL 7,2/1100 при 520 К в течение 0,5 – 10 ч с последующим охлаждением на воздухе.

Фазовый состав покрытий изучали методом рентгеноструктурного анализа. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном $\text{CoK}\alpha$ излучении. Микротвердость покрытий измеряли на приборе DuraScan 20 при нагрузке 25 г.

Фазовый состав, дюрометрические и триботехнические свойства электроосажденных сплавов Ni-B с содержанием бора 1,5 – 23,0 ат. % подробно исследован в работе [1]. Показано, что в исходном неотожженном состоянии покрытия с содержанием бора 1 – 7 ат.% фосфора имеют однофазную кристаллическую структуру твердого раствора замещения бора в никеле с ГЦК решеткой. При повышении содержания бора до 7 – 10 ат.% регистрируется образование покрытий со смешанной аморфно-кристаллической структурой [1]. При высоких концентрациях бора (≥ 10 ат.%) покрытия приобретают аморфную структуру [1]. Покрытия Ni-B в кристаллическом и аморфно-кристаллическом состоянии имеют твердость ≈ 950 HV 0,025, тогда как микротвердость аморфных Ni-B покрытий составляет ≈ 850 HV 0,025 [1].

Низкотемпературный отжиг покрытия из чистого никеля при температуре 520 К не приводит к существенным изменениям в значениях параметра кристаллической решетки покрытия (рисунок 1) и его микротвердости (рисунок 2). В случае низкотемпературного отжига Ni-B покрытий с различным содержанием фосфора в них не регистрируется образование новых боридных фаз. При этом, однако, регистрируется увеличение параметра решетки матричного ГЦК твердого раствора (рисунок 4) и твердости покрытий (рисунок 5). Повышение параметра кристаллической решетки матричного твердого раствора и увеличение микротвердости Ni-B покрытий при низкотемпературном отжиге обусловлено переходом атомов бора из позиций замещения в позиции внедрения. Протекание указанного процесса может происходить по механизму квазихимической реакции диссоциации узельного атома примеси A_s на межузельный атом примеси A_i и вакансию V по типу $A_s \leftrightarrow A_i + V$ [2, 3]. Вместе с тем необходимо отметить, что характер изменения величины параметра решетки ГЦК твердого раствора покрытий Ni-B, рассчитанный по дифракционным линиям с разными индексами, от продолжительности низкотемпературного отжига покрытий Ni-B различен. В частности, прирост значения параметра решетки матричной ГЦК фазы покрытий, определенный по линии 222, существенно ниже, чем прирост величины параметра ГЦК решетки, рассчитанный по линии 220. Указанный факт может свидетельствовать о формировании искажений кристаллической решетки матричного ГЦК твердого раствора в результате перехода атомов бора из позиций замещения в позиции внедрения.

На рисунке 3 приведены зависимости массового износа от пути трения покрытий Ni-B в исходном состоянии и после низкотемпературного отжига при 520 К. Можно видеть, что покрытие из чистого никеля характеризуется высокой интенсивностью изнашивания

($I_q=0,45$ мг/м) уже на начальных стадиях процесса трения. Модифицирование электроосажденных никелевых покрытий атомами бора приводит к существенному повышению их износостойкости.

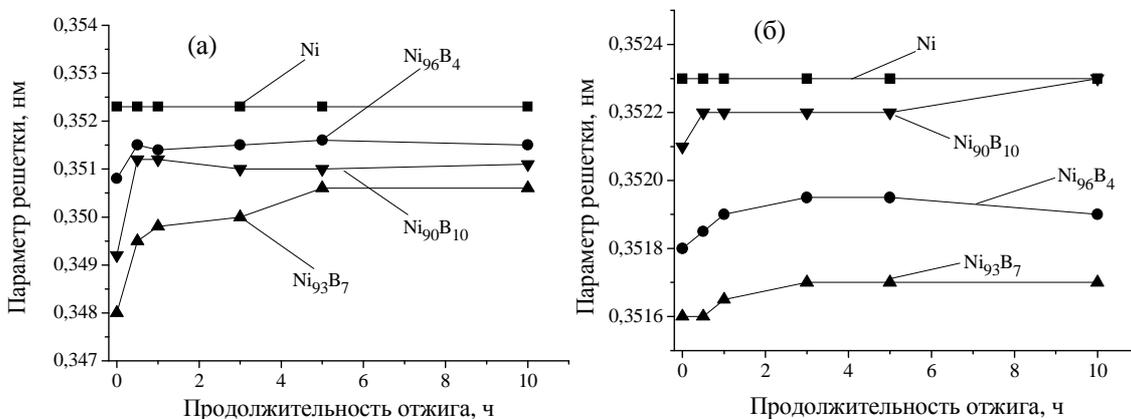


Рисунок 1 – Зависимость значений параметра кристаллической решетки ГЦК твердого раствора покрытий Ni-B, рассчитанные по угловому положению дифракционных линий 220 (а) и 222 (б), от продолжительности изотермического отжига при 520 К

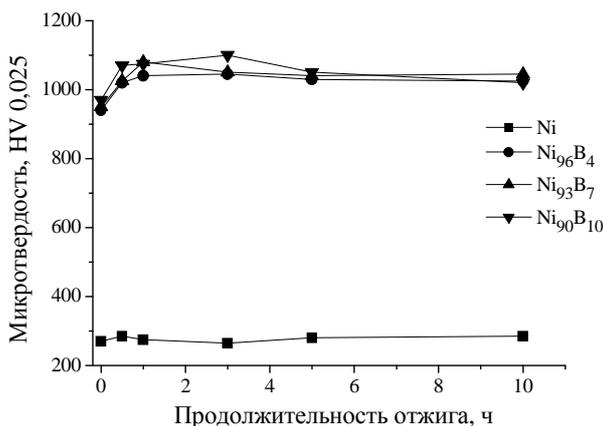


Рисунок 2 – Зависимости микротвердости покрытий Ni-B от продолжительности отжига при 520 К

При этом с увеличением содержания бора в Ni-B покрытиях регистрируется возрастание их износостойкости. Низкотемпературный отжиг покрытий Ni₉₆B₄ и Ni₉₃B₇ приводит к дополнительному увеличению их износостойкости в 1,5–3 раза. В результате отжига покрытия Ni₉₀B₁₀ его износостойкость практически не изменяется. Повышение износостойкости покрытий Ni-B с невысоким содержанием в них атомов бора обусловлено образованием прочных ковалентных связей между атомами бора и никеля при переходе атомов металлоида из узлов кристаллической решетки матричного ГЦК твердого раствора в центры тетраэдрических пор, сопровождающегося увеличением микротвердости покрытий.

Для объяснения отсутствия изменения износостойкости покрытия Ni₉₀B₁₀ после низкотемпературного отжига требуется проведение дополнительных экспериментальных исследований.

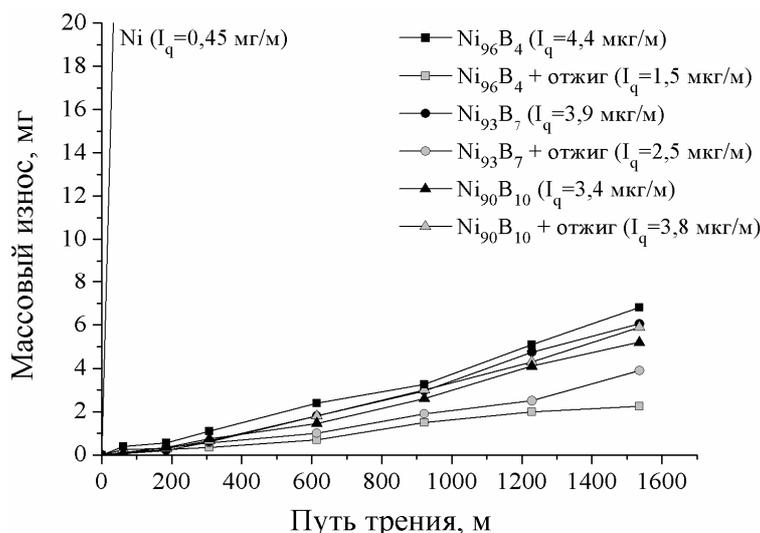


Рисунок 3 – Кривые массового износа покрытий Ni-B в исходном состоянии и после отжига при 520 К

Исследованы структура и свойства электроосажденных Ni-B покрытий с различным содержанием бора после отжига при температуре 520 К. Показано, что низкотемпературный отжиг кристаллических Ni-B покрытий сопровождается существенным увеличением параметра кристаллической решетки матричного ГЦК твердого раствора возрастанием микротвердости и износостойкости покрытий. Сделано заключение, что увеличение твердости, износостойкости и параметра решетки матричной фазы Ni-B покрытий при низкотемпературном отжиге вызвано переходом атомов фосфора из позиций замещения в позиции внедрения, протекающим по диссоциативному механизму Франка-Тарнбалла и сопровождающимся образованием прочных ковалентных связей между атомами бора и никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кукареко, В.А. Структурное состояние и сопротивление разрушению при трении борсодержащих сплавов и покрытий в аморфном состоянии / В.А. Кукареко // ФММ. – 2011. – Т. 111, № 3. – С. 304 – 314.
2. Wilcox, W.R. Mechanism of Gold Diffusion into Silicon / W.R. Wilcox, T.J. La Chapelle // J. Appl. Phys. – 1964. – Vol. 35. – P. 240–246.
3. Mehrer H. Diffusion in Solids. – Springer, 2007. – P. 651.

УДК 544.65:544.4:661

А. С. Письменская¹, асп.; А. А. Черник¹, доц., канд. хим. наук;
В. В. Жилинский¹, доц., канд. хим. наук;
П. И. Письменский², канд. техн. наук
(¹БГТУ, ²БНТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИИ

В последнее время большое внимание уделяют наноструктурированным алюминиевым покрытиям, которые постепенно вытесняют уже существующие и используемые в промышленном производстве дисплейных устройств легированные оксиды In_2O_3 , SnO_2 и ZnO . Не смотря на массовое использование, таких оксидов у существующей технологии присутствует серьезный недостаток – истощение мировых запасов индия и олова.

В связи с этим во всем мире ведутся поиски новых альтернативных материалов с улучшенными технологическими, эксплуатационными и экономическими свойствами. На данный момент всеми перечисленными свойствами обладает наноструктурированный алюминий, который также может применяться для создания супергидрофобных (СГФ) покрытий в качестве подложки для нанесения полимерных композиций различного состава.

Целью проводимых исследований является изучение закономерностей формирования упорядоченной наноразмерной структуры на основе алюминия, методом анодирования тонкого слоя алюминия с последующим химическим удалением сформированной аноднооксидной пленки.

Для достижения поставленной цели проводились исследования по установлению влияния параметров процесса анодирования алюминия на морфологические характеристики его поверхности. Анодирование осуществлялось в щавелево кислоте электролите в интервале температур 4 – 20°C и напряжение варьировалось от 30 до 80 В [1]. В ходе проведения исследований установлено, что на процесс формирования пористого анодного оксида алюминия в щавелевокислом электролите оказывает влияние толщина исходного слоя алюминия, температура и напряжение анодирования.

Изменение параметров процесса анодирования оказывало существенное влияние на дальнейшее формирование наноструктурированной поверхности алюминия, которые исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, оптическим светопропусканием и профилометрическим исследованием поверхности.

Исследования наносетчатого алюминия методом сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1) показали, что с ростом температуры процесса анодирования от 4 до 20°C наблюдается увеличение размера основания пирамидальной структуры с 50 до 100 нм, что связано с ростом скорости химического растворения оксида алюминия в щавелевой кислоте при анодировании с режимами 24 (рисунок 1 *а*), 26 (рисунок 1 *б*), 27 (рисунок 1 *в*) и толщиной исходного слоя алюминия 200 нм [2].

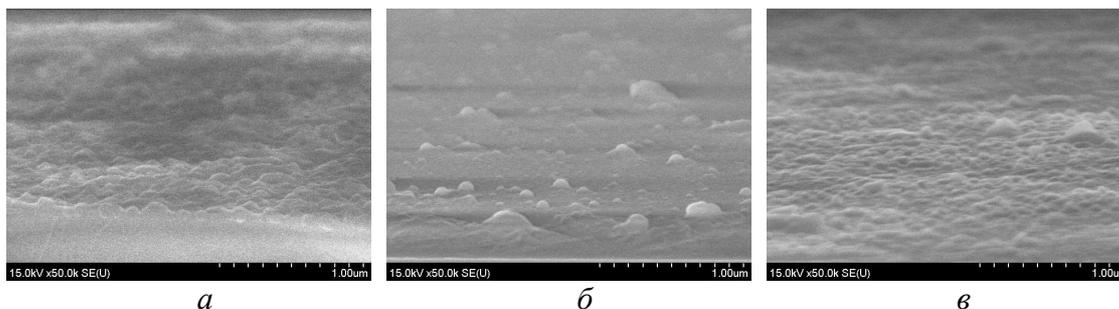


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности наноструктурированной алюминиевой пленки, полученной при напряжении 60 В и температуре 20°C (*а*), 10°C (*б*) и 5°C (*в*)

В тоже время на рисунках 1*б* и 1*в* ярко выражено присутствие остатков анодного оксида алюминия, который не был полностью удален в процессе селективного травления. Остаточный оксид имеет форму усеченных цилиндров и конусов, диаметр основания которых существенно превышает размеры основания пирамид наноструктурированной поверхности алюминия.

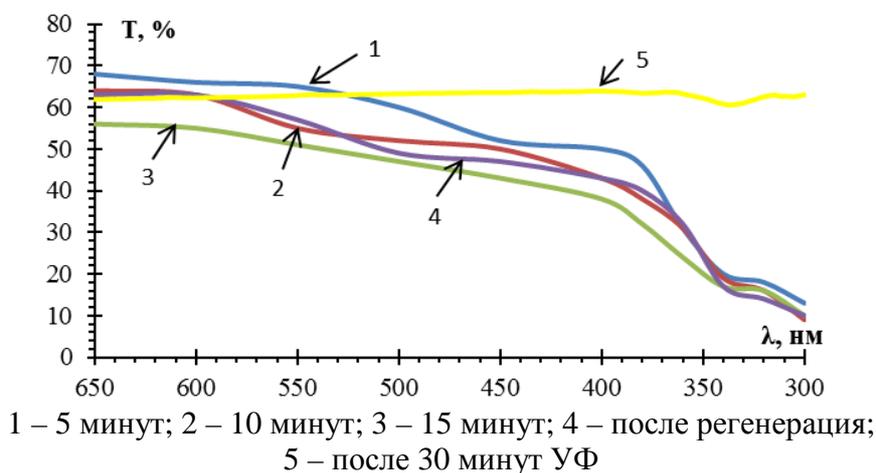


Рисунок 2 – Спектры пропускания образца с режимом анодирования 55

Ранее было установлено [1, 2], что исследуемые образцы обладают ярко выраженным спадом оптического пропускания после выдержки образца на свете, причём, чем дольше образец подвергался воздействию света, тем больше уменьшалось пропускание. А после регенерации, т. е.

выдержке образца в темной камере, наблюдается практически полное воспроизведение первоначального спектра.

В тоже время образец с толщиной покрытия 200 нм и режимом анодирования 55 [2] подвергался ультрафиолетовому светодиодному воздействию при длине волны 365 нм и мощности 50 мВт/см^2 в течение 30 минут (рисунок 2). Видно, что светопропускание незначительно увеличивается от 62% до 63% на длине волны от 650 до 355 нм, а затем наблюдается спад до 61%. Можно заметить, что светопропускание сохраняется на всем исследуемом диапазоне длин волн. Это свидетельствует о том, что УФ излучение не влияет на светопропускающую способность образца в отличие от воздействия видимой области спектра солнечного света. Вероятней всего это связано с тем, что видимая область включает в себя волны с частотой 400 – 760 нм, а УФ излучение – 100 – 400 нм.

Профилометрические исследования позволили получить рельеф поверхности, по которому можно сделать вывод о регулярности структуры, определить размерные характеристики пор, такие как их средний диаметр, глубину и расстояние между ними.

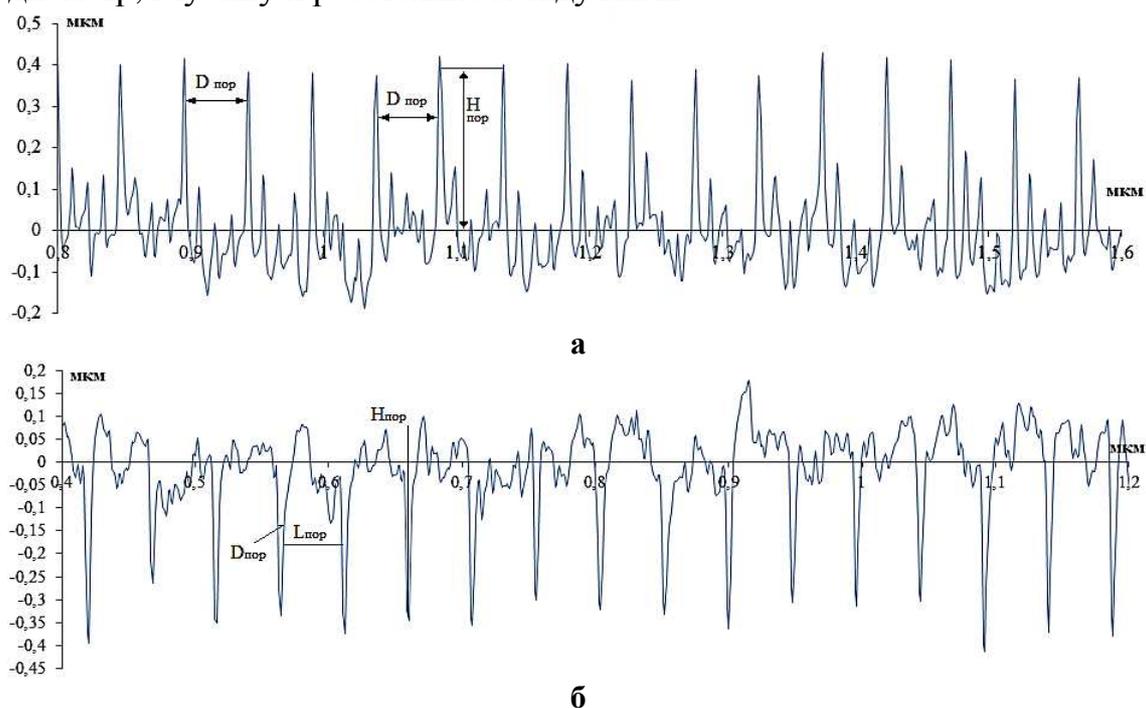


Рисунок 3 – Профилограммы образцов с режимами анодирования *a* (23) и *б* (60) [2]

На рисунке 3 представлены профилограммы образцов с режимами анодирования 23 и 60 [2], наноструктуры поверхности которых являются полными противоположностями друг друга. При этом их можно назвать идеальными, так как в обоих случаях наблюдается однородность размерных характеристик. В тоже время анализ шерохо-

ватости поверхности всех исследуемых образцов позволил заключить вывод, что после удаления оксидного слоя и восстановления профиля по данным микроскопии (рисунок 1) можно представить структуру поверхности как набор пирамид или усеченных пирамид и сферических углублений, упорядоченных в гексагональную сетку (рисунок 4). Подобные сферические углубления возникают под каждым каналом пористой структуры анодного оксида, а трехгранные пирамиды располагаются в центре многогранников, образованных центрами соседних пор.

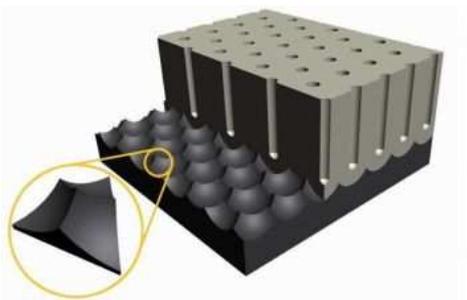


Рисунок 4 – Схематичная структура профиля поверхности алюминия

Если рассмотреть пирамиды с точки зрения кристаллической структуры алюминия, то в ходе анодного окисления металла он стремится к приобретению наиболее устойчивой к химическому травлению структуры – то есть трехгранным пирамидам. Эта форма с энергетической точки зрения выгодна и образуется устойчивыми к травлению гранями. Таким образом, в процессе анодирования происходит поворот (а возможно и смещение) граней пирамид к наиболее устойчивым положениям кристаллической решетки алюминия. Это в свою очередь и является причиной наличия выделенного направления ориентации рядов пор в горизонтальной плоскости – они выстраиваются вдоль наиболее устойчивых к травлению граней в кристаллической структуре исходного алюминия. При этом размерные характеристики структурных элементов существенно зависят от условий анодирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Письменская, А.С. Формирование наноструктурированных алюминиевых пленок / А.С. Письменская, [и др.] // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ. – Вып. XXIV: / БГТУ; издат.- БГТУ. – Минск, 2016. . – С.111-114.
2. Письменская, А.С. Формирование наноструктурных покрытий с использованием электрохимических технологий для энергообеспечивающих элементов: дис. ... м-ра техн. наук: 1 – 48 80 06 / А.С. Письменская. – Минск, 2016. – 132 л.

УДК 544.6:546.56:546.74

О.Ю. Колесникова, М.Г. Ачкасов, Д.С. Савельев,
Л.А. Гончарова, А.В. Колесников.
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУЛЬФИДОВ МЕТАЛЛОВ, В ПРИСУТСТВИИ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

В настоящее время одной из важнейших экологических задач в промышленном производстве является выделение из сточных вод ионов различных металлов в целях их утилизации или дальнейшей переработки. Среди различных способов селективного выделения ионов металлов одним из наиболее перспективных методов является электрофлотация [1]. Не стоит также забывать о бурном развитии цветной металлургии в последнее время, в связи с чем возникает проблема очистки стоков от труднорастворимых соединений цветных металлов, с целью понижения ПДК [2]. Сульфидные руды являются важным источником для получения цветных металлов, таких как: никель, медь, цинк, кобальт и другие [1].

Использование электрофлотационного метода, с целью удаления из промышленных стоков труднорастворимых сульфидов цветных металлов без добавления ПАВ или флокулянтов в систему, не дает требуемого результата, что обусловлено тем, что образующаяся в ходе электрофлотационного процесса дисперсная фаза имеет существенно отрицательный электрокинетический потенциал, мелкодисперсна, размеры частиц не превышают 30 мкм [3,4]. Актуально стоит задача выявить влияние ПАВ, флокулянтов на степень извлечения труднорастворимых сульфидов никеля и меди в условиях максимально приближенных к реальным, и также подобрать оптимальные значения рН среды, при которых извлечение в процессе электрофлотации будет максимальным

Для проведения исследований по электрофлотационному извлечению сульфидов никеля и меди из водных растворов использовалась методика, подробно описанная в работе [2]. Объектами исследования являлись модельные растворы сточных вод, содержащие сульфид ионы, а также ионы никеля или меди, с соотношением: Металл: $S^{2-} = 1:2$ (50 мг/л : 100 мг/л).

Исследования в непроточном стеклянном электрофлотационном аппарате объемом 0,5 л с площадью поперечного сечения 10 см²; используемый анод – ОРГА[5], катод – сетка из нержавеющей стали.

Анализ на содержание ионов никеля и меди проводили по стандартизированной методике на атомно-абсорбционном спектрометре

КВАНТ-АФА с пламенным атомизатором и дейтериевым корректором на аналитическом оборудовании центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали по степени извлечения α с округлением до целых чисел по формуле

$$\alpha = \frac{c_{исх} - c_{ост,\tau}}{c_{исх}} \cdot 100 \%,$$

где $c_{исх}$ – исходная концентрация загрязняющего компонента, мг/л; $c_{ост,\tau}$ – остаточная концентрация загрязняющего компонента в определённый момент времени τ , мг/л.

В таблице 1 представлены результаты зависимости рН, а также вводимой в систему добавки (ПАВ) на эффективность электрофлотационного извлечения Ni^{2+} , Cu^{2+} из водного раствора в присутствии сульфид ионов.

Таблица 1 – Влияние рН раствора и природы ПАВ на электрофлотационное извлечение никеля и меди (α , %)

Добавка	Ni				Cu				
	τ , мин	α (%), рН			τ , мин	α (%), рН			
		8	10	12		6	8	10	11
Без добавок	10	22	9	13	5	5	81	20	65
	20	38	43	68	15	7	87	51	73
					30	23	88	84	54
СептаПАВ (кат. ПАВ)	10	30	93	86	5	4	5	1	34
	20	37	95	97	15	6	8	4	79
					30	15	14	16	92
NaDDS (ан. ПАВ)	10	13	13	84	5	17	18	66	90
	20	19	34	87	15	17	28	90	96
					30	22	29	91	97

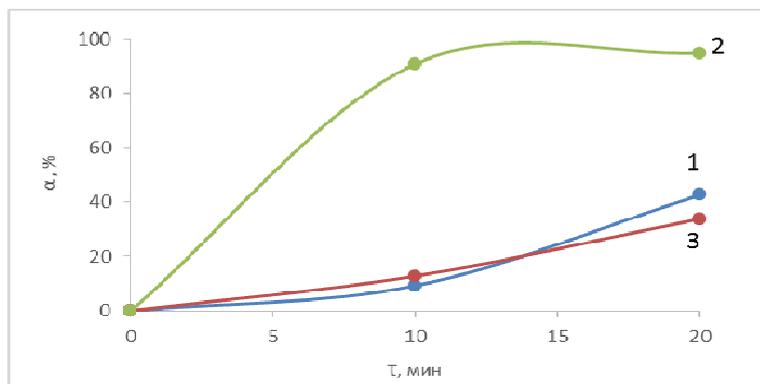
На основании полученных экспериментальных данных авторами были сравнены электрофлотационные процессы извлечения сульфидов никеля и меди из водных растворов Na_2SO_4 при рН = 10.

Построены зависимости степени извлечения (α , %) от природы добавки, представленные на рисунке 1 и 2.

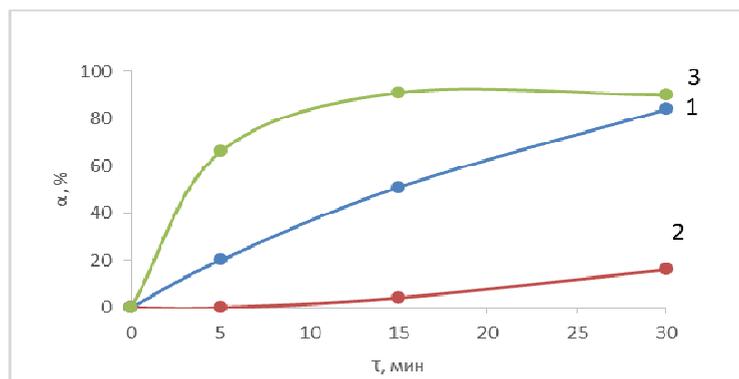
По результатам анализа из рисунков 1 и 2 без добавления ПАВ, электрофлотационный процесс извлечения сульфидов никеля и меди из водного раствора Na_2SO_4 протекает неэффективно $\alpha = 43\%$. Введение ПАВ в значительной мере увеличивает степень извлечения труднорастворимых соединений сульфидов никеля и меди.

Важным фактором в процессе извлечения сульфидов никеля и меди является природа добавляемого ПАВ. Нами экспериментально установлено, что катионный ПАВ(СептаПАВ) оказывает положитель-

ное влияние на электрофлотационный процесс извлечения сульфида никеля из водного раствора Na_2SO_4 и позволяет достичь значения степени извлечения (α) 97%. Однако для сульфида меди процесс существенно подавляется, введение такого же количества катионного ПАВ в систему даст нам результат, не превышающий 16%.



**Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения (α , %) сульфида никеля из водного раствора Na_2SO_4 в присутствии добавки при $\text{pH}=10$
1 – без ПАВ, 2 – СептаПАВ, 3 – NaDDS**



**Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения (α , %) сульфида меди из водного раствора Na_2SO_4 в присутствии добавки при $\text{pH}=10$
1 – без ПАВ, 2 – СептаПАВ, 3 – NaDDS**

Анионный ПАВ (NaDDS) в свою очередь оказывает положительное влияние на извлечение сульфида меди $\alpha=91\%$ при 30 минутах процесса, но отрицательно сказывается на извлечения сульфида никеля $\alpha=34\%$ при 20 минутах процесса.

На основании полученных данных можно предположить, что возможно разделения и извлечение сульфидов никеля и меди в сточных водах и технологических растворах с помощью добавления в систему ПАВ различной природы.

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29 00194)»; Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

ЛИТЕРАТУРА

1. З.М. Шуленина, В.В. Багров, А.В. Десятов, В.А. Колесников. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность. // Москва: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. 401с.

2. Харламова Т.В., Колесников А.В., Бродский В.А., Кондратьева Е.С. Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод, Обзор. 1 часть// Гальванотехника и обработка поверхности, №1, 2013, Т.21. С.54-61.

3. В.А. Бродский, М.С. Гречина, В.А. Колесников, В.И. Ильин. Влияние дисперсных характеристик труднорастворимых соединений никеля на эффективность их извлечения из сточных вод предприятий цветной металлургии // Чистая вода: проблемы и решения, 2011. – № 3-4. С. 54–57.

4. Харламова Т.А., Колесников А.В., Силос О.В., Алафердов А.Ф., Семенов Ю.В., Жуков В.Ю. Перспективные электрохимические процессы в технологиях обезвреживания сточных вод. Ч.III. Электрокоагуляция. Гальванотехника и обработка поверхности. №2 2015г. Т. XXIII. С. 47-58.

5. Колесников А.В., Кузнецов В.В., Колесников В.А., Капустин Ю.И. Роль поверхностно-активных веществ в электрофлотационном процессе извлечения гидроксидов и фосфатов меди, никеля и цинка // Теоретические основы химической. – 2015. – Т.49. – Вып. 1. – С.3.

УДК 621.357.7

Е.В. Железнов, В.В. Кузнецов
(РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ $\text{VN}_{\text{вюрц}}$ и WS , ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ Cr(VI)

Осаждение композиционных покрытий (КЭП)– перспективное направление современной гальванотехники. Значение композиционных покрытий для современных технологий состоит в том, что они обладают улучшенными физико-механическими характеристиками (микротвердостью, износостойкостью и т. д.) по сравнению с покрытиями индивидуальными металлами. В этой связи представляет значительный интерес получение композиционных хромовых покрытий, содержащих частицы дисперсной фазы различной природы. К сожалению, широко разрабатываемые в настоящее время электролиты на основе менее токсичных соединений Cr(III) не всегда подходят для

этой цели. В частности, износостойкость и микротвердость таких КЭП не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к покрытиям, эксплуатируемым в условиях значительных механических нагрузок. Это заставляет обратиться к технологии нанесения хромовых КЭП из электролитов на основе хромового ангидрида.

Получение КЭП из растворов на основе соединений Cr(VI), имеет ряд особенностей. Прежде всего, высокие окислительные свойства растворов хромового ангидрида сильно ограничивают выбор возможных материалов дисперсной фазы. Например, различные перспективные углеродные материалы, широко использующиеся в современных электрохимических технологиях, неустойчивы и быстро окисляются до газообразных продуктов. Кроме того, даже на поверхности таких дисперсных фаз, как TiC и WC в результате протекания окислительно-восстановительной реакции образуется тонкий оксидный слой, обнаруживаемый визуально по изменению цвета ультрадисперсных частиц. Все это сильно ограничивает возможный выбор частиц дисперсной фазы.

Учитывая сложность процессов, происходящих при образовании КЭП, и нерешенность ряда теоретических вопросов, связанных с механизмом их формирования, в работе были исследованы две дисперсные фазы: неэлектропроводная – BN в модификации вюрцита и электропроводная – WC. Представляло интерес проследить, каким образом природа дисперсной фазы влияет на ее количество в составе образующихся композиционных покрытий и на их физико-механические свойства (на примере микротвердости).

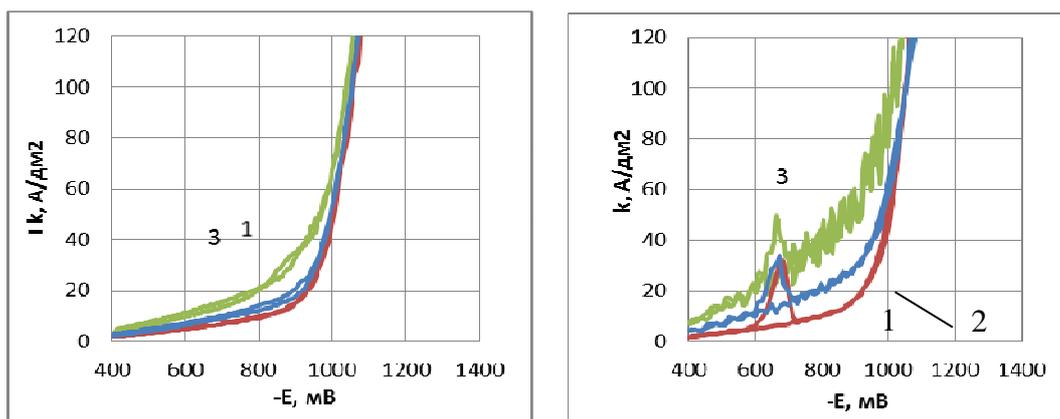
Согласно современным представлениям, механизм электрокристаллизации хрома из растворов Cr(VI) предполагает образование на поверхности катода пленки, состоящей из продуктов неполного восстановления Cr(VI) и аниона-активатора (SO_4^{2-} , SiF_6^{2-}); толщина такой пленки согласно модельным расчетам составляет несколько микрометров. Очевидно, что включение ультрадисперсных частиц с различной проводимостью в состав такой пленки будет по-разному влиять на процесс электроосаждения хрома, а, следовательно, и на свойства образующихся покрытий.

Электроосаждение композиционных покрытий производили из раствора, содержащего (г/л): CrO_3 – 250, H_2SO_4 – 2.5. Дисперсные фазы вводили в концентрации 5 г/л. Частицы поддерживали во взвешенном состоянии путем перемешивания магнитной мешалкой.

Поляризационные измерения проводили с помощью цифровых потенциостатов ElnsP30S. Потенциал задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения. Исследования проводили с помощью платинового микроэлектрода ($S = 0.285 \text{ мм}^2$), на

поверхность которого предварительно осаждали слой хрома (~2,5 мкм). Для исследования физико-механических свойств композиционных покрытий их наносили в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.40–0.70 А/см², температуре 55±1°С на поверхность полированных стальных образцов ($R_z = 0.06$ мкм, $R_a = 0.01$ мкм).

В растворе, не содержащем частиц дисперсной фазы на первом прямом скане циклических вольтамперограмм, записанным с высокой ν , заметен пик при $E \approx -0.7$ В, вызванный протеканием реакции неполного восстановления Cr(VI) (рис.1а, кривая 1). Уменьшение токов при дальнейшем смещении потенциала в область более отрицательных значений вызвано образованием приэлектродной пленки, ингибирующей катодные реакции. Важно, что на обратном скане ЦВА максимум тока отсутствует, что вызвано уже достаточно прочно сформировавшейся пленкой; указанный максимум не проявляется и на последующих сканах циклической вольтамперограммы. Электроосаждение хрома начинается при потенциалах отрицательнее -0.85 В, чему соответствует перегиб на вольтамперных кривых.



а

б

Рисунок 1 - Циклические вольтамперограммы, полученные:
1) В стандартном электролите хромирования;
2) Электролите с добавлением BN; 3) Электролите с добавлением WC при скорости развертки потенциала: а) 10 мВ/с; б) 250 мВ/с

Введение в состав электролита хромирования неэлектропроводной дисперсной фазы (BN) приводит к уменьшению катодных токов как при потенциалах неполного восстановления соединений Cr(VI), так и при потенциалах осаждения металлического хрома (рис.1а, кривая 2). По-видимому, снижение катодных токов вызвано частичным экранированием части рабочей поверхности электрода частицами нитрида бора. Не исключено, что частицы BN, включаясь в состав прикатодной пленки, увеличивают ее сопротивление, что также приводит к уменьшению токов, наблюдаемых на циклических вольтамперограммах. Отмеченный эффект наблюдался в широком интервале

скоростей развертки потенциала. Интересно отметить, что на кривых с малой скоростью развертки (10 мВ/с), записанных в растворе, содержащем фазу частиц нитрида бора, наблюдается пик активации на обратном ходе ЦВА ($E \approx 0.58$ В, рис. 1б, кривая 2), что косвенно свидетельствует о дестабилизации катодной пленки в присутствии BN.

В присутствии достаточно электропроводной фазы карбида вольфрама снижения катодных токов не было обнаружено как в области потенциалов неполного восстановления Cr(VI), так и в области осаждения хрома: наблюдалось даже небольшое увеличение величин i . Следовательно, в присутствии электропроводных частиц WC катодные реакции протекают и на этих частицах.

В присутствии фазы неэлектропроводного BN, в потенциостатических условиях происходит падение тока, что также соответствует предположению об экранировании частицами нитрида бора рабочей поверхности электрода (рис. 2, кривая 2). В то же время при введении в электролит электропроводного карбида вольфрама такого явления не наблюдается: токи, фиксируемые в потенциостатических условиях, даже немного больше по сравнению со стандартным электролитом (рис. 2, кривые 1 и 3).

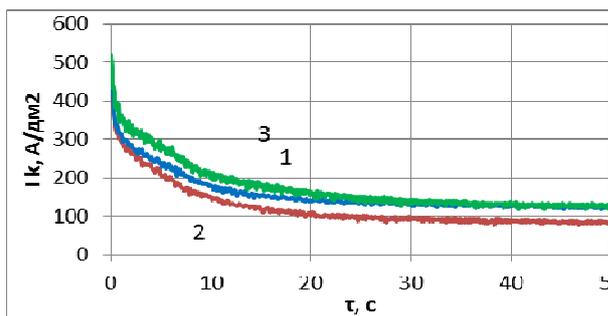


Рисунок 2 - Зависимость скорости падения потенциала от времени электролиза в потенциостатическом режиме для: 1) Стандартного электролита хромирования; 2) Электролита с добавлением BN; 3) Электролита с добавлением WC

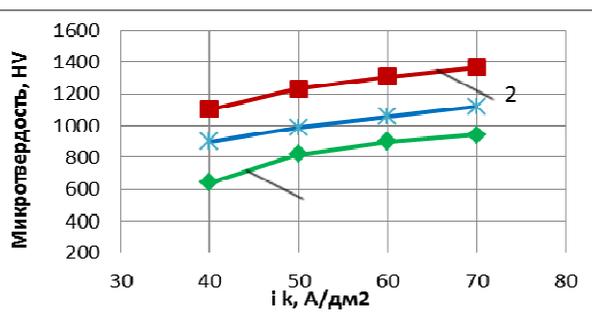


Рисунок 3 - Зависимость микротвердости от плотности тока для: 1) Стандартного электролита хромирования; 2) Электролита с добавлением BN; 3) Электролита с добавлением WC

Частицы нитрида бора, по всей видимости, включаются в образующееся покрытие путем механического захвата растущим осадком, их количество относительно невелико (~ 0.5 % масс.). Однако микротвердость покрытий выше по сравнению с осадками, полученными из стандартного электролита хромирования (рис.3). При введении электропроводной фазы микротвердость покрытий снижается, что может быть обусловлено протеканием на поверхности частиц при их контакте электрохимических реакций, что приводит к увеличению истинной площади поверхности катода, при этом плотность тока в расчете на $S_{ист}$ снижается.

В.И. Чепрасова, асп.; К.Н. Гордейчик, лаб.;
А.В. Лихачева, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ХАРАКТЕРИСТИКА ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Проведенный анализ данных статистической отчетности промышленных объектов [1] показал, что в Республике Беларусь только 26 предприятий (из более 140) инвентаризируют отработанные технологические растворы гальванического производства как отходы производства. Можно предположить, что остальные предприятия отработанные технологические растворы подают в общую систему очистки и поэтому в статистической отчетности их не отражают. Это приводит к залповым повышениям концентрации загрязняющих веществ, повышению нагрузки на очистные сооружения и опасности превышения установленных нормативов в очищенной воде. Замена технологических растворов и, следовательно, их сброс на очистные сооружения осуществляется на различных предприятиях с различной периодичностью.

По данным статистической отчетности промышленных объектов [1] в 2015 году на 24 (26 в 2014 г.) промышленных предприятиях Республики Беларусь образовалось 30 466,07 т отработанных технологических растворов. При этом накоплено на начало 2015 года 111 035,5 т, а на конец года эта величина увеличилась на 11% и составила 123 553 т. Сравнительный анализ способов обращения с отходами отражен на диаграмме (рисунок 1).



Рисунок 1 – Способы обращения с отработанными технологическими растворами

Высокий процент отходов используемых на предприятии связан с тем, что отработанные травильные растворы, образующиеся на РУП "Речицкий метизный завод", полностью перерабатываются. При

этом под «экспортом» при заполнении статистической отчетности предприятия понимают реализацию продукции, полученной из отходов заинтересованным сторонам, что не соответствует правилам заполнения данных документов и свидетельствует о некорректном предоставлении информации о способах обращения с отработанными технологическими растворами.

На основании проведенного анализа установлено, что по данным за 2015 год наибольшее количество отработанных технологических растворов образовалось в Гомельской и Могилевской областях – соответственно 58,4 и 33,2 %. В Витебской области отходы не образовывались. Количество отходов образовавшихся в Гродненской области – 0,06 %, Брестской области – 0,63 %, Минской области – 0,86 %, г.Минск – 6,81 %.

Количество использованных, переданных и реализованных отходов максимальное в Гомельской области и составляет 65,8 % от всех использованных, переданных и реализованных отходов в 2015 году. Для Могилевской области – 33,1 %, а для остальных областей менее 1%.

По данным за 2015 год наибольшее количество удаленных отходов приходится на Минскую область (98,2 % от всех удаленных отходов). Для остальных областей Республики Беларусь и города Минска количество удаленных отходов составляет 0,8 %.

Количество отходов, хранящихся на территории предприятий, за 2015 год не изменилось в Брестской и Могилевской областях, уменьшилось в Витебской (на 25 %), в г.Минске (на 26 %), и увеличилось в Гродненской области (на 0,6 %), Минской области (на 1,2 %) и в Гомельской области (на 11,3 %). В целом по республике этот показатель увеличился на 11,3 %.

В соответствии с «Классификатором отходов, образующихся в Республике Беларусь» выделяют 28 видов отработанных технологических растворов гальванического производства [2]. Из принятой в стране классификации отработанных технологических растворов гальванического производства видно, что для многих отработанных технологических растворов гальванического производства не определен класс опасности. Это свидетельствует о том, что данным отходам не уделяется достаточно внимания.

Как правило, отработанные растворы электролитов на многих предприятиях не выделяются как отдельный отход, а смешиваются со сточными водами других операций и далее направляются на очистку.

Информация о накопленных и образовавшихся на предприятиях Беларуси отработанных технологических растворах показывает, что

большая доля отходов относится к отработанным травильным растворам – 4 наименований (из 11 отходов, инвентаризированных на предприятиях).

Количественная характеристика отработанных технологических растворов гальванического производства, образующихся в Республике Беларусь, по данным за 2015 год представлена на рисунке 2.

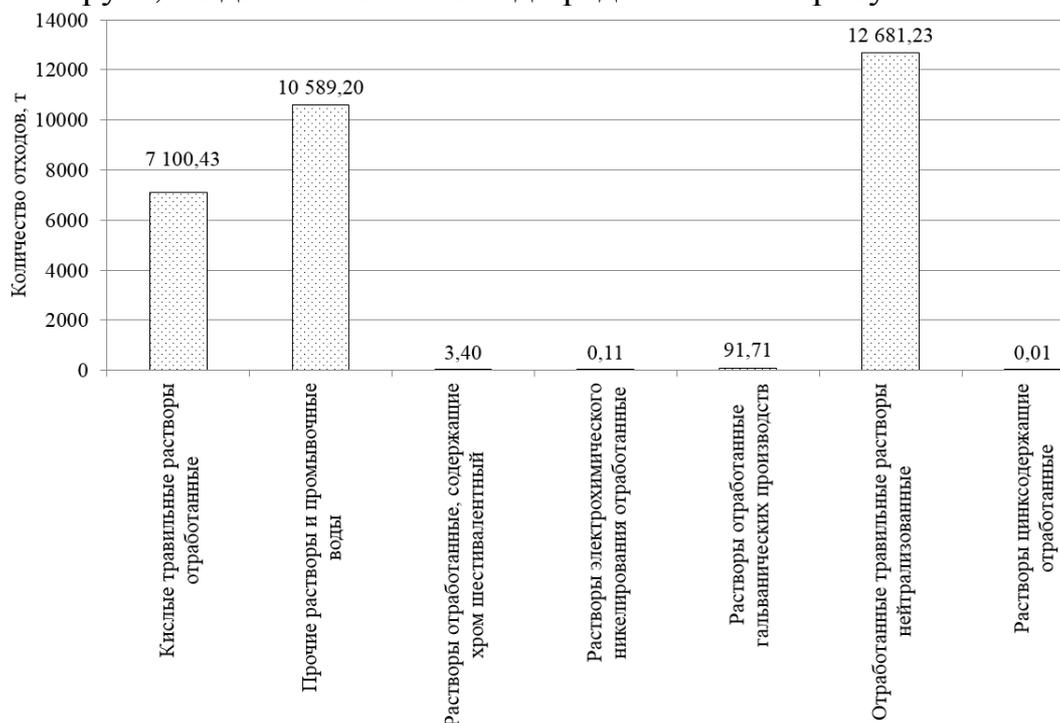


Рисунок 2 – Количество отработанных технологических растворов гальванического производства образующихся в Республике Беларусь

Из диаграммы видно, что в наибольшем количестве в 2015 году образовывались отработанные травильные растворы нейтрализованные – 12 671,2 т (42 % от общего количества отходов). Значительной является также доля прочих растворов и промывочных вод (10589,2 т или 35 %), а также кислых травильных растворов отработанных (7100,4 т или 23 %). Количество образовавшихся отработанных растворов, содержащих хром (б), никель и цинк составило меньше 1% (по каждому отходу).

Уровень использования отработанных технологических растворов гальванического производства остается низким (за исключением РУП «Речицкий метизный завод»), и основная масса отходов обезвреживается, хранится на территории предприятий в металлических контейнерах, герметичных емкостях, отстойниках, шламонакопителях, реже – на объектах размещения за пределами предприятий. Как указывалось выше, согласно статистическим данным на начало 2015 года на промышленных объектах Республики Беларусь находилось

около 111,0 тыс. тонн отработанных технологических растворов гальванических производств, а на конец 2015 года – 123,6 тыс.т.

На 26 предприятиях республики имеются организованные места хранения гальванических отходов, в том числе и отработанных технологических растворов. При этом только на двух предприятиях имеются установки по обращению с отработанными технологическими растворами гальванического производства. Так, на РУП «Белорусский металлургический завод» предусмотрена регенерация соляной и серной кислоты из отработанных растворов, а на РУП «Речицкий метизный завод» из отработанных травильных растворов получают товарный продукт – железный купорос. ООО «Экохимтех» БелНИИ Защиты растений производит препарат «Азофос» из отработанных медьсодержащих травильных растворов, принятых на переработку от других предприятий [3].

В соответствии с данными Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь [3], в республике функционирует 15 объектов по обезвреживанию отработанных технологических растворов гальванических производств. Представляют они собой очистные сооружения разного состава.

Таким образом, использованием и обезвреживанием отработанных технологических растворов гальванического производства занимается незначительная часть предприятий, а с учетом все возрастающего количества ежегодно образующихся и уже накопленных токсичных отходов гальванического производства проблема обращения с отработанными технологическими растворами требует неотлагательного решения в масштабах всей страны.

ЛИТЕРАТУРА

1 База данных РУП «БелНИЦ «Экология» Образование, использование и удаление отходов на предприятиях за 2015 г.

2 Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь: Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь № 8 от 7.03.2012 г.

3 Официальный сайт Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь // www.minpriroda.by.

А.В. Кузьмин^{а,б}, С.Г.Власова^{а,б}, С.Т.Жаркинова^{а,б},
Н.М.Поротникова^{а,б}, В.А.Еремин^{а,б}, А.С.Фарленков^{а,б}
(^а) ИВТЭ УрО РАН, (^б) УрФУ, Екатеринбург, РФ)

СТЕКЛОГЕРМЕТИКИ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ – это устройства для получения электрической энергии на базе оксидных твердых электролитов, которые имеют важные преимущества перед традиционными источниками энергии: высокие значения к.п.д. (до 70%), экологичность, широкий диапазон применяемого топлива и толерантность к его чистоте, бесшумность и другие. На основе ТОТЭ возможна замена традиционной системы энергоснабжения распределенной энергетикой, когда генераторы электрического тока располагаются на местах потребления, а топливо к ним поступает по газопроводу. Переход к распределенному электроснабжению позволит многократно снизить стоимость электроэнергии.

Проблема склейки и герметизации топливных элементов является одной из наиболее сложных из числа технологических проблем, связанных с изготовлением стека в конструкции ТОТЭ. Это связано с высокой рабочей температурой (~ 900°C) и, следовательно, с жесткими требованиями по совместимости по ТКЛР соединяемых материалов. Существует ряд требований, которым должны удовлетворять герметики: химическая стабильность, как в восстановительной, так и в окислительной среде; отсутствие взаимодействия с другими функциональными материалами; низкая проводимость; хорошая адгезия и механическая прочность; близкий ТКЛР к материалам сборки; хорошая вязкость при рабочей температуре ячейки.

В настоящее время хорошо зарекомендовали себя высокотемпературные силикатные стекла в качестве материалов для склейки и герметизации ячеек электрохимических устройств [1]. Стеклогерметики идеально подходят в качестве герметизирующих материалов при повышенной температуре (600-900°C), поскольку они становятся вязкими, вследствие чего можно снизить напряжения между деталями склейки, варьировать конструкцию ячеек [2–5].

В рамках настоящего исследования синтезированы стекла системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ с различным соотношением исходных компонентов для применения в качестве герметиков ТОТЭ при рабочих температурах ~ 800°C. Полученные материалы имеют аморфную структуру, химические составы практически соответствуют заданным значениям. Температура склейки стекол составляет 1050 ± 20 °C.

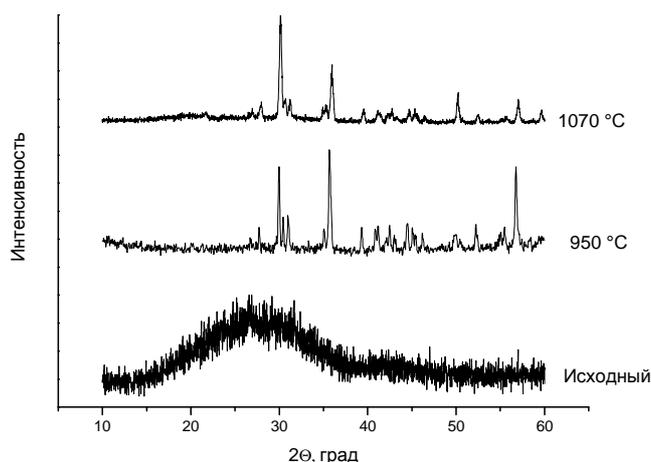


Рисунок 1 - Рентгенограммы образцов стеклогерметика, отожженных при различных температурах

Термические свойства выбранных составов стекол изучены методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и высокотемпературной дилатометрии. Определены температуры стеклования (T_g) и кристаллизации (T_c). При температурах выше T_c , по данным РФА, происходит образование кристаллических фаз диопсида ($\text{CaMgSiO}_2\text{O}_6$) и волластонита (CaSiO_3). Определены значения ТКЛР для рентгено-аморфных образцов и образцов, содержащих кристаллические фазы. Выявлены составы с оптимальными значениями ТКЛР.

Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали, что стеклогерметики формируют газоплотную склейку YSZ/стекло/Crofer22APU с хорошей адгезией стекла к склеиваемым материалам. На границе электролит/стекло взаимодействия материалов не наблюдается, на поверхности сплава Crofer22APU формируется слой оксида хрома, диффундирующий в объем стекла. Методом РЭМ подтверждено наличие процессов кристаллизации силикатных фаз.

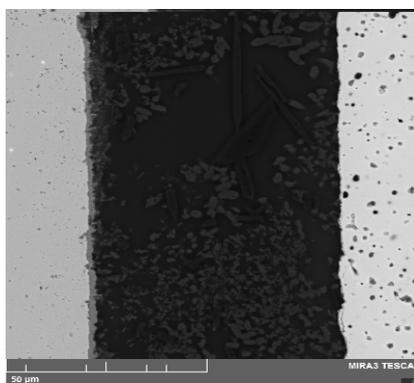


Рисунок 2. Микрофотография поперечного сечения склейки Crofer22APU/стеклогерметик/YSZ

Проведенные исследования являются важным этапом в создании коммерческой модели энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов. Работа выполнена в рамках Постановления Правительства РФ № 218 по договору № 02.G25.31.0198 «Разработка и создание высокотехнологичного производства автономных источников тока широкого назначения на базе отечественных высокоэффективных твердооксидных топливных элементов». При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fergus J. W. Sealants for solid oxide fuel cells // *Journal of Power Sources*. 2005. V. 147. P. 46–57.
2. Lessing P.A. A review of sealing technologies applicable to solid oxide electrolysis cells // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42(10). P. 3465–3476.
3. Mahapatra M.K., Lu K. Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells-a review // *Materials Science and Engineering R*. 2010. V. 67. P. 65–85.
4. Basu R.N., Blass G., Buchkremer H.P., Stover D., Tietz F., Wessel E., Vinke I.C. Simplified processing of anode-supported thin film planar solid oxide fuel cells // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. P. 463–471.
5. Basu R.N., Das Sharma A., Dutta A., Mukhopadhyay J. Processing of high performance anode supported planar solid oxide fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. P. 5748–5754.

УДК 661

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

П.С. Гордиенко, проф., д-р техн. наук (ИХ ДВО РАН, Владивосток);
В.А. Достовалов, проф., д-р техн. наук;
В.К. Усольцев, доц., канд. техн. наук
(ДВФУ, Владивосток)

Решение проблемы получения высокоэффективных защитных покрытий на сплавах алюминия, титана, которые эксплуатируются в коррозионно-активной морской среде, весьма актуально в настоящее время. Разработка специализированного, программируемого источника питания с компьютерным управлением параметрами процесса МДО, регистрацией и обработкой получаемых результатов является важнейшей задачей при решении вопросов получения покрытия с за-

данными свойствами. На основании теоретических и экспериментальных исследований авторами была разработана установка микродугового оксидирования (МДО) включающая в себя в первую очередь источник питания микродугового оксидирования (ИПМДО) и системы управления, регистрации и контроля на базе персонального компьютера. Разработанный источник питания предназначен для питания постоянными и импульсным напряжением гальванической ванны, формирования заданных законов изменения значений тока и напряжения, а также измерения и регистрации мгновенных значений тока и напряжения. ИПМДО состоит из тиристорного источника питания (ТИН) и управляющего комплекса (УК), выполненного на базе персонального компьютера, укомплектованного платой аналого-цифрового и цифро-аналогово преобразования (АЦП/ЦАП) типа L-761. ИПМДО обеспечивает ручное задание значений напряжения и тока потенциометрами, расположенными на лицевой панели, а также их автоматическое задание управляющим комплексом. ТИН конструктивно сделан в виде законченного изделия, связанного с управляющим комплексом через внешние разъёмы. Общий вид разработанной и изготовленной установки представлен на рисунке 4.1

В проведенных экспериментах задающими и регистрируемыми в системе параметрами формирования покрытия являлись: общее время формирования τ_{ϕ} (420 с); время выхода поляризующего напряжения на значение (в экспериментах - 30 с); количество электричества в А·с затраченного в анодный ($I_A \cdot t$) и катодный ($I_K \cdot t$) периоды, энергетические затраты в Вт·с в анодный ($P_A \cdot t$) и катодный ($P_K \cdot t$) периоды формирования оксидного слоя; среднее значение напряжения $U_{\text{ср}}$ формирования покрытия подаваемого от тиристорного источника на электрохимическую ванну; напряжение на обрабатываемом образце $U_{\text{пл}}$; длительность импульсов напряжения в данных экспериментах 1-7мс, скважность (q) поляризующих импульсов.



Рисунок 1 - Общий вид установки для МДО

Все приведенные экспериментальные данные получены для образцов титана марки ВТ1-0 размером 6x30x0,5 мм в фосфатном электролите $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (10 г/л), в котором были ранее получены покрытия [1]. Один временной цикл формирования покрытия составлял 120 с. Скорость нарастания потенциала от тиристорного источника напряжения составляла от 1,5 до 10 В/с. В таблице 1 представлены экспериментальные параметры процесса МДО при формировании покрытия импульсным напряжением различной скважности (общая длительность формирования покрытий 420 с; $U_{\text{ср}} = 70$ и 100 В).

Таблица 1 – Параметры процесса МДО ($T_{\text{им}}=5$ мс, $U_{\text{ср}}=70$ и 100 В)

№ опыта	q	$U_{\text{ср}}$, В	$U_{\text{пл}}$, В	$I_{\text{А}}$, ·t А·с	$I_{\text{К}}$, ·t А·с	$P_{\text{А}}$, ·t Вт·с	$P_{\text{К}}$, ·t Вт·с
420 - 41	0,2	70	24,31	15,76	6,41	267,94	49,7
420 - 42	0,4		109,43	19,67	14,13	1056,85	188,00
420 - 43	0,6		111,56	19,01	12,81	1107,29	207,48
420 - 44	0,8		100,81	12,28	6,67	692,26	198,55
420 - 45	0,2	100	70,18	19,46	13,31	700,29	120,21
420 - 46	0,4		142,25	23,59	14,55	1918,33	221,23
42 - 47	0,6		134	26,44	14,14	2258,64	266,01
420 - 48	0,8		142,12	14,16	7,86	1177,53	270,51

Толщина покрытия на титановом сплаве за 420 с., при различных режимах практически оставалась постоянной и составляла в пределах 5-7 мкм. Такие покрытия используются, как антикоррозионные в судомеханических изделиях для уменьшения токов гальванокоррозии. Полученные зависимости тока от напряжения и данные по количеству электричества в анодный период в момент подачи поляризирующего импульса представлены на рис. 2.

Предложенный метод управления электрохимическими процессами, разработанное оборудование и программы открывает новые возможности: в исследовании механизма роста оксидных слоев при критических параметрах – высоких потенциалах и плотностях тока; по установлению влияния теплового и электрохимического факторов на механизм формирования покрытий; в создании новых энергосберегающих технологических процессов обработки металлов и сплавов в электролитах; в проведении электрохимической обработки специальных сплавов, например, алюминиевых, применяемых в авиационной и спецтехнике, где необходим контроль поверхностной тепловой нагрузки; в формировании оксидных покрытий с управляемой дефектностью и морфологией.

Разработанная компьютерная система позволяет задавать параметры формирования покрытия и получать данные о процессе его

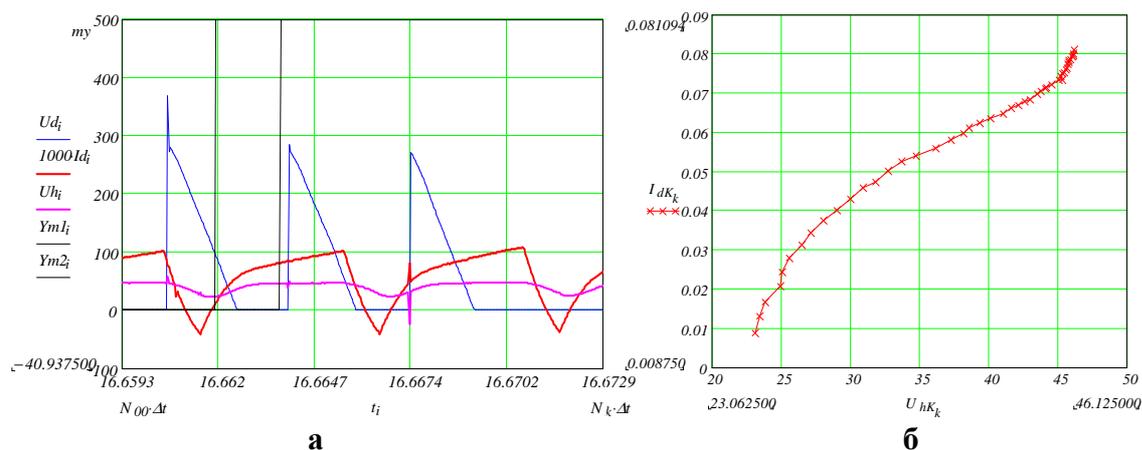


Рисунок 2 - Зависимость тока, напряжения на пленке ($U_{пл}$) и входного поляризирующего импульса от времени (а) и вольтамперная характеристика (ВАХ) оксидной пленки (б)

Образец 420-48, $\tau_{\phi} = 16,65$ с; $I_a = 0,58$ А·с; $I_k = 0,02$ А·с; $P = 17,14$ Вт·с.

формирования в зависимости от параметров: частоты следования поляризирующих импульсов, скважности, скорости подъема потенциала на электроде, а также регистрировать за время действия импульса фронт нарастания тока и напряжения, фиксировать катодные процессы, вести учет количества затраченного электричества в анодный и катодный периоды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Ефименко А.В. Микродуговое оксидирование металлов и сплавов (монография) // Владивосток: Издательский дом ДВФУ, 2013. -522 с.
2. Патент РФ №2333299 от 09 сентября 2008 г. Устройство для микродугового оксидирования металлов и их сплавов / Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Герасимов В.А., Усольцев В.К.
3. Патент России № 2283901 МПК⁷ С25Д 11/02. Способ электролитического оксидирования вентильных металлов / Гордиенко П.С., Буланова С.Б., Достовалов Д.В., Коркош С.В., Жирнов А.Д. Заявл.11.05.05.
4. Гордиенко П.С., Буланова С.Б., Достовалов Д.В., Жирнов А.Д., Коркош С.В. Формирование покрытий на вентильных металлах и сплавах в электролитах с индуктивным регулированием энергии при микродуговом оксидировании // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 5. С. 500-505.
5. Гордиенко П.С., Василенко О.С., Харченко У. В., Усольцев В. К., Влияние скважности на катодные релаксационные процессы и на электрохимические свойства формируемых покрытий на титане // Перспективные материалы. 2013. № 11. С. 59-64.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Богущ Н.В., Кушнер Л.К., Хмыль А.А.</i> Влияние состава электролита и режима электролиза на формирование покрытий серебро-вольфрам.....	6
<i>Хмыль А.А., Кузьмар И.И., Кушнер Л.К., Степанова Л.И., Лазарук С.К., Долбик А.В.</i> Металлизация переходных отверстий в кремнии для создания токопроводящих межсоединений.....	10
<i>Ситкевич М.В., Булойчик И.А.</i> Применение индукционного нагрева при реализации технологий термодиффузионного цинкования в порошковых насыщающих средах.....	14
<i>Степанова Л.И., Перевозников С.С., Богдашич Т.В., Пархимович А.Л.</i> Новый процесс селективного удаления оловянного металлорезиста с поверхности медных проводников печатных плат.....	17
<i>Корешкова Е.В., Кулемина А.А.</i> Влияние молибдена на структуру сплавов на основе железа.....	21
<i>Царик С.Г.</i> Выпрямители серии ВИЦ и ВИЦР для гальванических производств.....	24
<i>Нисс В.С., Алексеев Ю.Г., Сорока Е.В., Париццо А.Э., Королев А.Ю.</i> Влияние биполярных импульсов микросекундной длительности на электрохимическое полирование изделий из сплавов меди и высоколегированных коррозионностойких сталей.....	28
<i>Цыбульская Л.С., Перевозников С.С., Шендюков В.С., Пуровская О.Г.</i> Особенности подготовки поверхности деформируемых алюминиевых сплавов для нанесения покрытий с улучшенными адгезионными свойствами.....	33
<i>Тарханов И.П.</i> Разработка и изготовление гальванических линий для нанесения электрохимических покрытий.....	37
<i>Алексеев Ю.Г., Нисс В.С., Королёв А.Ю., Париццо А.Э., Сорока Е.В., Будницкий А.С.</i> Установка для импульсной биполярной электрохимической обработки металлов в агрессивных электролитах.....	44
<i>Костюк Н.Н., Дик Т.А.</i> Электрохимический синтез наноразмерных олигомеров трис-ацетилацетоната самария.....	47
<i>Юркевич С.Н., Полякова Т.Л., Лапич И.В., Ващенко И.М., Андриенок К.Г., Аблажей Н.М.</i> Технология нанесения качественного хромового покрытия на детали из титановых сплавов.....	49
<i>Кузей А.М., Филимонов В.А., Якубовская С.В.</i> Композиционные электрохимические покрытия никель-вольфрам-углерод, осаждаемые из апротонных электролитов.....	53
<i>Жилинский В.В., Черник А.А., Безбородов В.С., Михаленок С.Г., Козак Г.В., Данилович С.В.</i> О влиянии среды и температуры на формирование пористых анодно-оксидных покрытий.....	57
<i>Жилинский В.В., Черник А.А., Безбородов В.С., Михаленок С.Г., Кузьменок Н.М., Козак Г.В., Данилович С.В.</i> Анизотропные добавки и формирование упорядоченных структур оксида алюминия электрохимическим способом.....	60
<i>Антихович И.В., Черник А.А., Волков А.И.</i> Применение импульсного режима электролиза для электрохимического полирования нержавеющей стали.....	64

<i>Игнатъев З.Е., Шатульский А.А.</i> Влияние параметров пескоструйной обработки поверхности и выдержки на глубину рекристаллизованного слоя в монокристаллитных отливках жаропрочных никелевых сплавов.....	67
<i>Белобаба А.Г., Маслий А.И.</i> Влияние поверхностно-активных веществ на морфологию осадков теллура при его извлечении из щелочных растворов....	70
<i>Винокуров Е.Г.</i> Системный анализ развития технологии хромирования.....	73
<i>Графушин Р.В., Махина В.С., Невмятуллина Х.А., Винокуров Е.Г.</i> Композиционные покрытия хром-графит.....	77
<i>Логинова О.Ю., Цупак Т.Е., Винокуров Е.Г.</i> Абразивный износ электроосажденных Ni-P покрытий.....	79
<i>Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А.</i> Влияние ПАВ на эффективность электрофлотационного извлечения ионов меди из водных растворов в присутствии комплексообразователя.....	82
<i>Долматов В.С., Дрогобужская С.В., Новиков А.И., Залкинд О.А., Кадырова Г.И., Кузнецов С.А.</i> Электрохимический синтез рентгеноаморфных порошков и покрытий карбида кремния в расплавленных солях и их идентификация.....	86
<i>Дьяков И.Г.</i> Азотирование стали ХВГ в условиях анодного электролитно-плазменного нагрева.....	90
<i>Парфенюк В.И., Дьяков И.Г., Комиссарова М.Р., Кусманов С.А.</i> Повышение коррозионной стойкости титановых сплавов после анодной электролитно-плазменной цементации.....	93
<i>Кусманов С.А., Смирнов А.А., Тамбовский И.В., Кусманова И.А., Белкин П.Н.</i> Особенности формирования модифицированного слоя на поверхности стали при электролитно-плазменном насыщении азотом, углеродом и бором.....	97
<i>Савчук А.А., Скнар Ю.Е., Скнар И.В., Безик А.А.</i> Влияние условий электроосаждения на физико-химические свойства покрытий сплавом Ni-P, полученных из метансульфонатного электролита.....	100
<i>Дьяков И.Г., Севостьянова В.С.</i> Влияние температуры электролитно-плазменной нитроцементации на свойства поверхности стали 20.....	102
<i>Силкин С.А., Смирнов А.А., Плюснина Е.Н.</i> Повышение износостойкости титанового сплава ВТ22 после электролитно-плазменного азотирования.....	106
<i>Смирнова О.Л., Рутковская Е.С., Юсов В.И., Шитов В.С.</i> Анодное поведение меди, серебра и золота в тиокарбамидно-цитратных электролитах в условиях осаждения гальванопокрытий.....	110
<i>Шутова А.Л., Прокопчук Н.Р., Сабадаха Е.Н., Потапчик А.Н.</i> Защита от коррозии лакокрасочными материалами трубопроводов тепловых сетей.....	114
<i>Кононович Д.В., Климова Е.А., Жилинский В.В.</i> Получение пассивационных слоев на поверхности алюминия и его сплавов.....	118
<i>Чаевский В.В., Жилинский В.В.</i> Обработка лезвий ножей дереворежущего инструмента формированием комбинированных Ni-УДА-ZrN покрытий.....	120
<i>Шибяев Б.А., Белова В.С., Балмасов А.В.</i> Влияние состава электролита на качество поверхности при электрохимическом полировании конструкционной легированной стали.....	124
<i>Яскельчик В.В., Михедова Е.В., Жарский И.М., Черник А.А.</i> Свойства композиционных медных покрытий, полученных из цитратного электролита в импульсном режиме электролиза.....	128

<i>Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.</i> Комплексные электролиты для гальванического осаждения сплавов цинк–кобальт, цинк–никель и олово–никель.....	132
<i>Константинов В.М., Конон А.А.</i> Некоторые проблемы горячего цинкования металлоконструкций.....	133
<i>Гирин О.Б., Жданов С.И., Королянчук Д.Г.</i> Повышение качества цинкового покрытия на внутренней поверхности трубы.....	135
<i>Ананьев М.В., Солодянкин А.А., Еремин В.А., Фарленков А.С., Ходимчук А.В., Яскельчик В.В., Зайков Ю.П.</i> Электрохимический способ формирования защитных оксидных покрытий на сталях-интерконнекторах для ТОТЭ.....	140
<i>Кубрак П. Б., Грагеда М., Ушак С.Н., Йуско А.</i> Влияние углеродного покрытия на электрохимические свойства катодов на основе LiFePO ₄ литий-ионных аккумуляторов.....	142
<i>Барсуков В.З., Хоменко В.Г., Черныш О.В., Сенник И.В., Макеева И.С.</i> Перспективные материалы и технологии для современных ХИТ и электронной техники.....	147
<i>Кандидатова И.В., Борзых М.М., Акулич Н.Е., Матыс В.Г., Иванова Н.П., Аишуйко В.А.</i> Ингибирование и пассивация цинковых покрытий ванадатами и молибдатами.....	149
<i>Хоменко В.Г., Ширипов В.Я., Барсуков В.З., Хохлов Е.А., Розель П.А.</i> Анодный материал для литий-ионных аккумуляторов на основе наноструктурированного углерода и кремния.....	153
<i>Поплавский В.В., Матыс В.Г.</i> Наноразмерные электрокатализаторы для топливных элементов с полимерным мембранным электролитом.....	157
<i>Закревская Л.В., Гавриленко А.А., Дворников Р.М., Соколова Е.В., Любин П.А.</i> Легкий бетон на основе обожженных отходов доломита и пористого заполнителя из местных диатомитовых пород.....	161
<i>Харитонов Д.С., Курило И.И., Жарский И.М.</i> Защита от коррозии магний-кремниевых сплавов алюминия растворимыми ванадатами.....	164
<i>Коробов В.И., Петренко Л.В.</i> Взаимосвязь между фазовым составом и коррозионными свойствами электролитических сплавов Zn-Fe, Zn-Ni.....	168
<i>Линючева О.В., Ущановский Д.Ю., Бык М.В., Цымбалюк А.С.</i> Коррозионная стойкость легированных никелевых покрытий.....	172
<i>Фроленкова С.В., Березовская А.</i> Перспективы использования модифицированных конверсионных покрытий.....	174
<i>Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э., Фатеев Ю.Ф., Скиба М.И.</i> Ингибирование атмосферной коррозии стали синергетической композицией на основе экстракта растительного сырья.....	177
<i>Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э., Котляренко А. А., Чигиринец Э.А.</i> Использование ресурсосберегающих технологий для защиты металла от атмосферной коррозии.....	181
<i>Нефедов В.Г., Головкин Д.А., Атапин А.Г.</i> Электролитическое газовыделение при синтезе ферратов.....	185
<i>Дзязько Ю.С., Пономарева Л.М., Рождественская Л.М.</i> Органо-неорганические иониты для электромембранного извлечения токсичных ионов из разбавленных гальванических стоков.....	189
<i>Останина Т.Н., Галиева И.И., Рудой В.М., Котельников И.В.</i> Получение тонких порошков никеля электролизом.....	192

<i>Перфильева А.В., Ильин В.И., Бродский В.А., Якушин Р.В.</i> Электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений хрома (III) в составе многокомпонентных систем.....	195
<i>Якушин Р.В., Колесников В.А., Бродский В.А., Чистолинов А.В., Перфильева А.В.</i> Окисление органических веществ в водных растворах воздействием барьерного разряда.....	199
<i>Варгалюк В.Ф., Полонский В.А., Стец Н.В.</i> Электрохимическое извлечение драгоценных металлов из отработанных катализаторов.....	202
<i>Фаддеев Н.А., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В.</i> Метод электрохимического диспергирования для синтеза Pd/C каталитических материалов.....	205
<i>Смирнова Н.В., Куриганова А.Б., Ульяновкина А.А., Леонтьева Д. В.</i> Электрохимическое диспергирование металлов – новый путь получения функциональных наноматериалов.....	207
<i>Смирнова Н.В., Куриганова А.Б., Попова Е.А., Леонтьев И.Н.</i> Получение графена методом электрохимического диспергирования.....	209
<i>Чигиринец Э.А., Линючева О.В., Бык М.В.</i> О возможности электроосаждения алюминия из неводных электролитов.....	210
<i>Бондаренко Е.А., Мазаник А.В., Стрельцов Е.А.</i> Фотоэлектрохимические свойства оксосульфида висмута.....	213
<i>Козыревич М.Е., Малащенко Н.В., Стрельцов Е.А.</i> Электрохимический синтез и фотоэлектрохимические свойства оксоиодида висмута.....	217
<i>Кубрак П.Б., Дроздович В.Б.</i> Исследование активации никелевых объемно-проточных электродов для получения водорода электролизом.....	221
<i>Залыгина О.С., Чепрасова В.И.</i> Определение технологических параметров получения пигментов из отработанных электролитов цинкования.....	225
<i>Воробьева Т.Н., Врублевская О.Н., Хмыль А.А., Кузьмар И.И.</i> Электрохимическое осаждение бинарных оловосодержащих сплавов из гликолевых электролитов.....	229
<i>Кешин А.В. Черник А.А., Курило И.И., Волков А.И.</i> Влияние модифицированных анодно-оксидных структур на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов.....	233
<i>Микалаускас Г., Вишняков Н., Лукаускайте Р., Шкамат Е., Чернашей О.</i> Соединение микрокомпозитных Cu-Nb проводников способом электронно- лучевой сварки.....	237
<i>Богомазова Н.В., Пянко А.В., Мурашкевич А.Н., Горох Г.Г.</i> Особенности формирования матрично-пленочных хемочувствительных гетероструктур с использованием технологии сквозного анодирования Al.....	241
<i>Хмыль А.А., Василец В.К., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И.</i> Формирование бессвинцовых покрытий под пайку на основе олова.....	245
<i>Егорова Ю.А., Черник А.А., Жарский И.М.</i> Структура анодно-оксидного покрытия под действием поверхностно-активных веществ.....	249
<i>Нефедов В.Г., Королянчук Д.Г.</i> Крокетный механизм электропроводности.....	251
<i>Кошель Н.Д., Смирнова Е.В., Костыря М.В.</i> Применение кондуктометрического метода для исследования кинетики ионного обмена на анионитах в слабых электрических полях.....	255
<i>Каташинский А.С., Макеева И.С., Хоменко В. Г., Барсуков В.З.</i> Моделирование адсорбционных свойств шпинели $MnCo_2O_4$	259
<i>Маслий А.И., Поддубный Н.П., Медведев А.Ж.</i> Анализ распределения потенциала на границе с мембраной внутри пористого электрода с протоком раствора вдоль токоподвода.....	263

<i>Новак Д.С., Плаван В.П., Березненко Н.М.</i> Электропроводящие полимерные композиции.....	267
<i>Журавлева М.В., Иванова Н.П., Жарская Т.А., Крутько Э.Т.</i> Электрохимическое исследование защитных свойств лаковых покрытий модифицированных эпоксидиановых композиций.....	271
<i>Штефан В.В., Епифанова А.С., Мануйлов А.М., Кучма Ю.Ю., Канунникова Н.А.</i> Вольтамперометрия $d^4 - d^{10}$ металлов.....	275
<i>Байрачный Б.И., Желавская Ю.А., Воронина Е.В., Ковалева А.А.</i> Влияние природы электродного материала на электросинтез водорода в щелочных хлоридных растворах.....	279
<i>Тульский Г.Г., Белоус Т.А., Матрунчик О.Л., Османова М.П.</i> Влияние материала анода на кинетику анодных процессов в растворах уксусной кислоты.....	282
<i>Терещенко А.А., Мирошниченко Ю.В., Тульский Г.Г., Лещенко С.А.</i> Активация газодиффузионного электрода.....	285
<i>Ляшок Л.В., Гомозов В.П., Скатков Л.И., Водолажченко С.А.</i> Электрохимический синтез нанопористого оксида ниобия и тантала.....	289
<i>Ляшок Л.В., Дерибо С.Г., Данильченко Е.П., Ташликович Е.Н.</i> Электрохимический синтез тонкодисперсных порошков серебра и создание композиций на их основе.....	293
<i>Бровин А.Ю., Фесенко А.И., Тычина В.И.</i> Нанесение гидроксипатита на сплавы титана катафоретическим методом.....	297
<i>Артеменко В.М., Майзелис А.А., Шевченко Л.П., Сендецкая В.И.</i> Аспекты выбора электролитов и оборудования для нанесения цинковых покрытий.....	300
<i>Тульская А.Г., Байрачный В.Б., Сенкевич И.В., Самойленко С.А.</i> Испытания лабораторного электролизера получения водорода с деполяризацией анодного процесса SO_2	304
<i>Кононов А.Г., Кукареко В.А., Тарасевич И.Ю., Цыбульская Л.С., В.С. Шендюков</i> Влияние низкотемпературного отжига на структурно-фазовое состояние, микротвердость и триботехнические характеристики покрытий Ni-V.....	308
<i>Письменская А.С., Черник А.А., Жилинский В.В., Письменский П.И.</i> Исследование наноструктурированных покрытий на алюминии.....	312
<i>Колесникова О.Ю., Ачкасов М.Г., Савельев Д.С., Гончарова Л.А., Колесников А.В.</i> Исследование процесса электрофлотационного извлечения сульфидов металлов, в присутствии ПАВ различной природы.....	316
<i>Железнов Е.В., Кузнецов В.В.</i> Композиционные хромовые покрытия с ультрадисперсными частицами $VN_{\text{вюрц}}$ и WC, получаемые из электролитов на основе Cr(VI).....	319
<i>Чепрасова В.И., Гордейчик К.Н., Лихачева А.В.</i> Характеристика отработанных технологических растворов гальванических производств, образующихся в Республике Беларусь.....	323
<i>Кузьмин А.В., Власова С.Г., Жаркинова С.Т., Поротникова Н.М., Еремин В.А., Фарленков А.С.</i> Стеклогерметики для твердооксидных топливных элементов.....	327
<i>Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Усольцев В.К.</i> Разработка перспективного оборудования для изучения процессов микродугового оксидирования.....	329

Научное издание

**МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ»**

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *Е.О. Черник*
Компьютерная верстка *А.В. Пянко, Е.О. Черник, А.А. Левитская*

Подписано в печать 21.11.2016. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 19,59. Уч.-изд. л. 20,22.
Тираж 150 экз. Заказ 480.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.