

Министерство образования Республики Беларусь Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»



2017 – Год науки в Беларуси

МАТЕРИАЛЫ

Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование»

28-30 ноября 2017 г. г. Минск, Республика Беларусь



MATERIALS International Scientific and Technical Conference "Modern Electrochemical Technologies and Equipment – 2017"



November 28-30, 2017 Minsk, Republic of Belarus УДК 621.357.74:005.745(06) ББК 34.663я73 С56

Современные электрохимические технологии и оборудование : материалы докладов Международной научнотехнической конференции. – Минск : БГТУ, 2017. – 368 с. ISBN 978-985-530-645-1

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 наноразмкрных 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.

Редакционная коллегия:					
Главный редактор	ректор, д-р техн. наук И.В. Войтов Почетный ректор, проф., канд. хим. наук И.М. Жарский зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ, доц., канд. хим. наук А.А. Черник				
Члены редколлегии:					
ISBN 978-985-530-645-1	© УО "Белорусский государственный технологический университет", 2017				

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Председатель

ВОЙТОВ И.В. – ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор

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»

МУРАШКЕВИЧ А.Н. – д-р техн. наук, профессор кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ

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 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 А.В. - д-р хим. наук (ИХР РАН, Иваново, РФ) Агафонов Д. В. – канд. техн. наук, доцент (СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, РФ) Ананьев М.В. - д-р хим. наук (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 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) БобовскаИзабелла – PhD. (Lodz University of Technology, Лодзь, Польша) 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) Гирин О. Б. – д-р техн. наук, профессор (УГХТУ, Днепр, Украина) 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, Днепр, Украина) ДобрыденьИ.Б. – PhD. (КТН Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеция) ПанДжишан – профессор (КТН Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеция) Добровольскис Пранцишкус Римгаудас – д-р хим. наук, профессор (ЗАО «Экохемета», 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, проф. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, РФ) Колзунова Л. Г. – д-р хим. наук (ИХ ДВО РАН, Владивосток, РФ) Кошель Н. Д. – д-р хим. наук, профессор (УГХТУ, Днепр, Украина) Кузнецов С. А. – д-р хим. наук, профессор (ИХТРЭМС 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, Днепр, 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) Талеб А. – профессор (Университет Пьера и Марии Кюри, Париж, Франция) Тульский Г. Г. – д-р техн. наук, профессор (НТУ ХПИ, Харьков, Украина) Ушак Светлана – профессор (Антофагаста, Чили) Чернашеюс Олегас – 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) Шилова О.А. – д-р хим. наук, профессор (ИХС РАН, Санкт-Петербург, РФ)

Ярославцев А.Б. – д-р хим. наук, член-корреспондент РАН (МГУ, Москва, 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, Азербайджана, Литвы, Польши, Швеции, Израиля, Германии, Испании, Португалии.

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

ВКЛАД НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ БГТУ В РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Современное машиностроение и приборостроение невозможно представить без гальванических покрытий. Гальванические покрытия являются одним из приоритетных способов достижения особых и специальных свойств поверхности металлических и неметаллических материалов. Они придают материалам повышение коррозионной стойкости, декоративный вид, а также обеспечивают определенные функциональные свойства, такие как: износостойкость, твердость, электропроводность, жаростойкость. Кроме того, гальванические покрытия могут изменять термоэлектрические свойства и оптические параметры материалов, обеспечивать антифрикционных свойства. С помощью гальванических покрытий формируются проводники и проводящие слои печатных плат и других изделий микроэлектроники. Незаменимыми являются гальванические покрытия при восстановления поверхностей износа, а также для специального формообразования. Так, например, в ежегодный рост производства гальванических покрытий в машиностроении составляет 12 процентов, а в производстве печатных плат - 46 процентов, при этом гальванотехника все больше сопрягается с нанотехнологиями, а также с негальваническими способами получения покрытий на металлических и неметаллических материалах.

Направления технического переоснащения и модернизации гальванических производств промышленных предприятий Республики Беларусь определены Программой технического переоснащения и модернизации литейных, термических, гальванических и других энергоемких производств в редакции 2010 на 2010-2015 гг. (постановление СМ РБ № 882 от 9 июня 2010 г.) и на перспективу до 2020г. Для интенсификации работ по научному обеспечению Программы в части гальванических производств Национальной Академией наук и Министерством образования Республики Беларусь разработана подпрограмма научных исследований «Гальванотехника» (головная организация - Белорусский государственный технологический университет), которая вошла составной частью в Государственную программу научных исследований «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении» (головная организация – Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси). Успешное выполнение программы определяется новыми технологиями, современным оборудованием и наличием подготовленных специалистов.

Основная роль в деле переоснащения гальванических цехов и участков принадлежит самим промышленным предприятиям. При этом предприятиями закупаются как зарубежные гальванические комплексы производства, например чешской компании «AquacompHard» и шведской «Galvaour», так и гальванические линии производства ООО «Стеклопласт», ООО «Фортекс – водные технологии».

Подготовкой высококвалифицированных специалистов ДЛЯ гальванических производств уже более 37 лет занимается единственная в стране специализированная кафедра химии технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета. На кафедре была создана научная школа под руководством профессора Жарского И.М. Основными направлениями научных исследований в рамках научной школы помимо гальванотехники и обработки поверхности являются: электродные процессы при высоких анодных потенциалах, анодные материалы, очистка промышленных сточных вод гальванических производств, полупроводниковые материалы с сенсорными способностями, гетерогенные катализаторы на основе диоксида титана, микро- и наноструктурированные полупроводниковые материалы и др.

За время существования кафедры Х,ТЭХПиМЭТ было подготовлено более 1100 инженеров-химиков-технологов по специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств». На всех предприятиях Республики Беларусь имеющих гальваническое производство трудятся выпускники БГТУ: РУП «МТЗ», ОАО «МАЗ», РУП «Гомсельмаш», ОАО «Гефест», ОАО «Беларускалий», ООО «Стеклопласт», ОАО «Гидропривод» и многих других. Большинство этих выпускников принимали непосредственное участие в техническом перевооружении и модернизации своих предприятий.

Перспективными направлениями развития гальванотехники и обработки поверхности в Республике Беларусь напрямую влияющие на ресурсо- и энергосбережение являются:

- применение импульсного режима электролиза;

- замещение монопокрытий на сплавы, композиционные покрытия, обладающие рядом улучшенных свойств;

- применение композиционных гальванических покрытий в том числе с использованием наноструктурированного углерода, нано и ультрадисперсных алмазов, а также наноуглеродных трубок в качест-

ве второй фазы, что придает гальваническим покрытиям повышенные эксплуатационные свойства в области коррозионной стойкости, твердости, износостойкости и т.д.;

- разработка новых видов гальванических, химических, конверсионных и их замещающих покрытий обладающих улучшенными функциональными свойствами по сравнению с существующими аналогами;

- переработка гальванических шламов в продукт ФГО используемый в производстве керамзита;

- разработка новых методов утилизации, рекуперации и регенерации гальванических вентвыбросов, стоков и шламов;

- снижение экологического воздействия стоков и выбросов гальванических производств на окружающую среду.

Все эти перспективные направления нашли отражение при выполнении заданий подпрограммы «Гальванотехника» в БГТУ.

Учеными БГТУ, было установлено, что применение ультрадисперсных алмазов и наноструктурированного углерода в процессе получения композиционных электрохимических покрытий позволяет получать новые материалы с новыми свойствами. Так КЭП на основе цинка обладает повышенными защитными свойствами по сравнению с обычным цинковым покрытием что позволяет существенно уменьшить толщину покрытия при сохранении требуемой защитной способности, КЭП на основе хрома значительно превосходит традиционное хромовое покрытие по твердости, износостойкости и термической устойчивости, а КЭП на основе никеля и железа обладает повышенными эксплуатационными свойствами в особенности при производстве алмазного режущего и шлифовального инструмента.

Применение нестационарного электролиза позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики как обычных гальванических покрытий, так и КЭП, такие как твердость, износостойкость, защитная способность, а также внешний декоративный вид.

При этом снижаются энерго- и материалоемкость, а также снижение себестоимость покрытий. Кроме того, применение нестационарного электролиза позволяет увеличить скорость осаждения покрытий в 2 – 3 раза, получать различные типы покрытий (матовое, полублестящее, блестящее) изменяя только электрические параметры поляризующего тока.

Так, разработана ресурсосберегающая технология нанесения композиционных хромовых покрытий, содержащих углеродные наноматериалы (УНМ), с повышенными прочностными, коррозионными, антифрикционными свойствами.

Электролитическое железнение является эффективным способом восстановления и упрочнения поверхности различных изделий от инструмента до колесных пар подвижного состава. Большая скорость осаждения железа и низкая стоимость исходного материала определяют экономическую целесообразность этого процесса. Учеными БГТУ разработана технология модернизации процесса железнения с использованием активированных наноуглеродных материалов направлена на повышение триботехнических, декоративных, защитных свойств покрытий, интенсификацию процесса осаждения.

На кафедре Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ разработана электрохимическая технология получения функциональных композиционных никель-алмазных покрытий с варьированием содержания ультрадисперсных алмазов и регулированием микротвердости в низкотемпературных электролитах без добавки борной кислоты. Данный технологический процесс может применяться при нанесении покрытий различного назначения и осаждать никелевые покрытия толщиной до 400 мкм и в настоящее время внедрен на НПООО «Система» при производстве алмазного режущего инструмента, как для промышленности, так и для стоматологии.

Применение нестационарных токовых нагрузок и ультразвука (УЗ) дает возможность получать равномерные мелкокристаллические покрытия с высокими скоростями осаждения. Поэтому применение ультразвука и импульсного электролиза для электроосаждения многих электрохимических покрытий представляется актуальным для интенсификации процессов и получения покрытий с улучшенными характеристиками. Так, в БГТУ разработана ресурсосберегающая технология электрохимического осаждения меди и ее сплавов на стальную и чугунную основу.

На кафедре Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ разработана универсальная электрохимическая технология электрополирования изделий из нержавеющей стали, деформируемых сплавов алюминия, меди и ее сплавов. Данная технология обеспечивает декоративную обработку поверхности деталей, подготовку поверхности металлических изделий перед нанесением покрытий.

Гальваническое производство сопровождается образованием большого количества жидких отходов: 0.5—1.0 м³ на 1 м² гальванических покрытий. Экологическая опасность гальванического производства заключается в содержащихся в сточных водах в растворенном виде ионов хрома, кадмия. никеля, ртути, свинца, цинка, меди и различных химических соединений, которые обладают высоким токсич-

ным, канцерогенным и мутагенным влиянием на живые организмы.

Трудности обезвреживания и захоронения отходов гальванического производства привели к значительному их накоплению на предприятиях, что серьезно осложнило экологическую ситуацию.

Известно, что гальванические шламы можно использовать в качестве добавок при производстве бетона, керамзита, асфальта, пигментов, катализаторов и других материалов. Поскольку соединения железа преобладают в шламах, то их целесообразно перерабатывать на коричневые и красные пигменты.

Как показали исследования, проведенные на кафедре ОХТ БГТУ одним из направлений в решении проблемы использования гальваношламов как сырья для получения пигментных материалов может явиться химическое модифицирование, позволяющее варьировать его химический состав. С этой целью в сырьевой материал вводят хромофорсодержащие оксиды (железа, никеля, хрома, кобальта и других), при этом возможно расширение цветовой гаммы пигментов.

Еще одно направление переработки гальванических шламов - получение цветных глазурных покрытий для декорирования плиток для полов. Данная технология развработана в БГТУ под руководством профессора Левицкого И.А.

Важным и перспективным направлением в области снижения экологической опасности гальванических производств является совершенствование технологий очистки сточных вод и внедрение новых, которые обеспечат выполнение современных стандартов, возврат воды в оборотный цикл, формирование утилизируемых осадков.

Признаком современного гальванического производства являются локальные системы безреагентной очистки гальваностоков от одной линии с раздельной утилизацией всех цветных металлов и твердой фазы отходов при наличии централизованной системы очистки.

Примером такой разработки может служить технология рекуперация отработанного электролита цинкования разработанная в БГТУ. Разработанный процесс позволяет эффективно извлекать цинк как из щелочного отработанного электролита цинкования, при этом конечный продукт представляет собой металлический цинк, пригодный для реализации. Рекуперация отработанного цинкатного электролита электрохимическим методом не создает вторичного загрязнения отработанного раствора.

Работы ученых БГТУ являются не только ответом на запросы промышленности но и направлены в будущее, на перспективу развития новых областей знания и новых производств.

Основными перспективными направлениями развития энергетики является малая энергетика, основанная на высокоэффективных установках, возобновляемая энергетика; биоэнергетика (использование энергии местных видов топлив, торфа, ТБО и др., отходов сельского, лесного хозяйства и пищевой промышленности для энергетических целей). Зеленая энергетика - одно из перспективнейших направлений альтернативной энергетики, так как позволяет не только получать энергию, но и существенно снизить неблагоприятное воздействие человека на окружающую среду. Дополнительными требованиями к современным источникам энергии являются отсутствие негативного влияния на окружающую среду и здоровье человека, экономичность. В период приоритетности импортозамещения в России и Республике Беларусь ключевой задачей является становление и развитие отрасли зеленой возобновляемой энергетики через развитие уже существующей малой энергетики с использованием передовых отечественных разработок технологий и оборудования. По данному направлению БГТУ совместно с учеными Уральского федерального университета и Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН подготовили проект Концепции программы Союзного государства "Зеленая энергетика" которая проходит в настоящее время согласование в органах государственной власти.

Реализация данной программы «Зеленая энергетика» позволит:

– создать высокоэффективные энергоустановок на базе топливных элементов, отвечающих современным экологическим требованиям и использующие потенциал отходов сельского, лесного хозяйства и пищевой промышленности, энергии торфа, энергии твердых бытовых отходов для обеспечения электропитанием станций катодной (противокоррозионной) защиты, питания телеметрического оборудования мониторинга состояния газопроводов и телеметрических радиорелейных систем в трудно доступных районах;

 обеспечить автономное электроснабжение хозяйственных и жилых объектов и развитию производств отраслевых товаров и услуг в районах, не подключенных к сетям централизованного энергоснабжения. Mikhail Zheludkevich ¹ Institute of Materials Research, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Geesthacht, Germany ² Institute for Materials Science, Faculty of Engineering, Kiel University, Kiel, Germany * E-mail: mikhail.zheludkevich@hzg.de

ACTIVE PROTECTIVE MULTI-FUNCTIONAL COATINGS BASED ON "SMART" NANOCONTAINERS

The destructive effect of environment and the corrosion induced degradation are the important problems which determine the service life of many metallic components. The application of organic coatings is the most common and cost effective method of improving protection and durability of metallic structures. However the degradation processes develop faster after disruption of the protective barrier. Therefore an active protection based on "self-healing" of defects in coatings is necessary to provide longterm effect.

The present paper overviews our recent progress in development of novel protective coatings with self-healing ability on the basis of nanocontainers that release entrapped corrosion inhibitor in response to presence of corrosive species. The new nanocontainers for organic and inorganic corrosion inhibitors were developed in this work employing nanocarriers including polyelectrolyte layer by layer assembled structures, mesoporous nanoparticles, halloysite nanotubes and different nanoclays. The combination of different nanocontainers in the same coating system was demonstrated to provide an important cooperative effect especially when active coatings for hybrid assemblies are considered.

UDK 541.13

A. Taleb^{1, 2}, Prof. ¹PSL Research University, Chimie ParisTech - CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005, Paris, France ² Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75231 -Paris France, Abdelhafed.taleb@upmc.fr.)

NEW SCIENTIFIC AND NANOTECHNOLOGICAL OPPORTUNITIES OF NANOMATERIALS IN THE FIELD OF ELECTROCHEMISTRY

The design of new material architectures have emerged as an interesting aspect of nanotechnology for fabricating advanced functional materials. Recently, many progresses are devoted to develop innovative strategies to prepare nanomaterials with desired properties. In fact, to obtain materials with the desired properties, chemical composition is not enough, and the morphological aspect has to be considered. Beyond material nanostructuring with uniform composition, design of hybrid nanocomposites is an alternative approach to create the synergy between different components, which will enhance the existing properties or induce new properties. Furthermore, the development of new and universal approaches to prepare materials with the desired properties is of great urgency and tremendous challenge in material science.

Research developed in my group is focused mainly on the design of nanomaterials with new architectures, and the preparation of nanostructured films with controlled properties for different applications. In this presentation, we will show how nanomaterials could be an efficient way to improve the performance of the electrode for different applications such as sensing, self-cleaning surface, photovoltaic etc. ... [1-3].

REFERENCES

1. Yanpeng X., Taleb A., Jegou P. Electrodeposition of cobalt films with an oriented fir tree like morphology with adjustable wetting properties using a self-assembled gold nanoparticle modified HOPG electrode // J. Mater. Chem. A. -2013. – V. 1. – P. 11580-.

2. Taleb A., Mesguich F., Yanpeng X. Colbeau-Justin C., Dubot P. Solar energy materials and solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2016. – V. 148. – P. 52-.

3. Taleb A., Yanpeng X., Dubot P. Self-organized gold nanoparticles modified HOPG as new electrode for electrochemical nanosing application // Applied Surface Science. –2016. – V. 420. –P. 110-117.

УДК 544.6

С.А. Кузнецов, проф., д-р хим. наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Экстремальные условия эксплуатации изделий обусловливают применение дорогостоящих тугоплавких металлов и сплавов, обеспечивающих высокие рабочие характеристики. Одним из рациональных путей решения данной проблемы является нанесение покрытий на поверхности узлов и механизмов, т.е. создание композиционных материалов. В этом случае основной материал обеспечивает, например, прочностные, электрические характеристики, а покрытия реализуют необходимые поверхностные свойства.

В настоящее время основными методами получения покрытий являются методы газофазного синтеза, плазменного и детонационного напыления. В то же время для получения покрытий различного функционального назначения широкие перспективы открываются при использовании солевых расплавов. Использование расплавленных солей позволяет получать покрытия электроосаждением, электрохимическим синтезом, прецизионным поверхностным легированием и методом бестокового переноса.

В данной работе в солевых расплавах с использованием вышеуказанных методов получены новые материалы различного функционального назначения:

Коррозионностойкие покрытия гафния, ниобия, тантала, полученные с использованием стационарных, нестационарных и импульсивных режимов электролиза.

Жаростойкий материал из сплава ниобия с гафнием на боросилицированном графите с температурой эксплуатации 1700-2000°С.

Многофункциональные покрытия: карбиды, бориды и силициды тугоплавких металлов.

Композиционный материал MoSi₂-MoB₄ для защиты молибдена от окисления в среде воздух-водяной пар при температуре 500-700°С.

Высокоактивные, стабильные катализаторы нового поколения в виде наноструктурированных покрытий Mo₂C на молибдене для реакции паровой конверсии монооксида углерода.

Для космической техники требуются проводники с жаростойкой оболочкой и высокопроводящим сердечником. Для работы в вакууме при температурах 800-900°С этим требованиям отвечает композиция медь-ниобий, в которой медный сердечник может быть заменен с механических свойств улучшения сплавом целью ИЗ внутреннеокисленной меди. Из возможных путей получения проводников с ниобиевой оболочкой нами выбран электролиз расплавленных солей, являющихся практически единственной средой для нанесения покрытий из ниобия. Разработан эффективный метод нанесения защитных беспористых покрытий из ниобия на изделия различной формы.

Для высокотемпературной пайки конструкций из тугоплавких металлов в настоящее время используется припой медь-цирконий. В данной работе электрохимическим синтезом в солевых расплавах высокотемпературный припой Cu-Hf. Проведенные получен исследования показали, что для предотвращения образования интерметаллидов значительной толщины при нанесении гафниевого покрытия на медь необходимо вести процесс электролиза при достаточно высокой плотности тока (>0.1 A см⁻²) и минимально возможном времени нахождения изделия в расплаве в расчете на толщину покрытия гафния. необходимую Эти условия ИЗ выполнялись при электрохимическом получении медь-гафний. высокотемпературных припоев композиции Полученные образцы биметаллической композиции медь-гафний были использованы при пайке агрегатов из тугоплавких металлов [1].

благодаря Изделия на основе графита его уникальным свойствам находят широкое применение в современной, в первую очередь, аэрокосмической технике. Однако их недостатком является низкая жаростойкость в окислительной атмосфере. Для повышения жаростойкости изделий на основе графита в настоящее время используют силицирование и боросилицирование. Температура эксплуатации материалов из графита может быть повышена при использовании в качестве защитного покрытия ниобий-гафниевых Показана возможность электрохимического сплавов. синтеза ниобий-гафниевых сплошных покрытий толщиной 20-30 МКМ жаростойких сплавов ($\alpha + \beta$)-состава на поверхности изделий из графита [2].

В настоящее время проявляется значительный интерес к покрытиям карбидов тугоплавких металлов на армирующих углеродных волокнах. Связано это, прежде всего, с применением таких материалов в аэрокосмической технике, самолетостроении, машиностроении и т.д. Покрытия карбидов тугоплавких металлов улучшают механическую прочность волокон, совместимы с волокном вплоть до температуры 1200°С в окислительной атмосфере.

В качестве реакционной среды для процесса бестокового переноса тугоплавкого металла на углеродное волокно (Карбопон-В-22) использовали расплав NaCl-KCl-K₂MeF₇(30 мас.%), находящейся в равновесии с металлом Me (Me – Ta, Nb).

Температура синтеза составляла 800-850°С, а время проведения эксперимента варьировалось от 6 до 24 часов.

Взаимодействие металла с собственной солью приводит образованию комплексов тугоплавкого металла в более низкой степени окисления:

 $(5-n)Me + nMe^{5+} \rightarrow 5Me^{n+},$ где n < 5 (1)

Комплексы в промежуточной степени окисления диффундирует через расплав и диспропорционируют на поверхности углеродного волокна:

 $5Me^{n+} + (5-n)C \rightarrow (5-n)MeC + nMe^{5+}$ (2)

Движущей силой реакции (2) является энергия карбидообразования ΔG_{MeC} . Комплексы металла в высшей степени окисления, появляющиеся в расплаве вследствие реакции (2) диффундирует к поверхности металла, где снова в результате взаимодействия образуются комплексы в промежуточной степени окисления. Таким образом, процесс переноса металла на поверхность волокна замыкается в цикл, а результирующая реакция с учетом процессов (1) и (2) может быть записана [3]:

 $Me + C \rightarrow MeC$ (3) В случае тантала покрытие на углеродном волокне формируется в виде монофазного продукта TaC, а для ниобия характерно образование двух фаз: NbC и небольшого количества NbC_{0.5}. Появление фазы NbC_{0.5} становится заметным с увеличением времени

процесса.

Одним из перспективных направлений водородной энергетики является непосредственное размещение на борту транспортного средства интегрированного устройства, включающего в себя топливный процессор в комбинации с топливным элементом. В результате преобразования, например, природного газа получается водород, который содержит 10-12 % объемных СО. Реакция паровой конверсии (РПК) монооксида углерода используется для того, чтобы удалить монооксид углерода из богатого по водороду газа, поскольку СО является ядом для анода топливного элемента.

Электрохимическим синтезомполучена каталитическая система нового класса Mo₂C/Mo для топливного процессора в комбинации с топливным элементом, размещенных непосредственно на борту транспортного средства. Показано, что данная композиция для реакции РПК имеет каталитическую активность на три порядка выше, чем объемная фаза карбида молибдена и промышленного катализатора. Предлагаемая каталитическая система компактна, не деградирует в течение многих циклов в отличие от известных катализаторов [4].

Разработаны методы синтеза в солевых расплавах Мо-Si-В покрытий защиты от окисления микроструктурированных ДЛЯ реакторов, изготовленных молибдена. Показано, что при ИЗ борировании предварительно синтезированного соединения MoSi₂ в зависимости от условий синтеза наблюдалось образование нескольких жаростойкость боридных фаз, причём композиций Mo_xB_y -MoSi₂/Мовозрастала в ряду MoB₄>Mo₂B₅>MoB₂>MoB. Были найдены оптимальные режимы борирования, приводящие к формированию матрице покрытия MoSi₂. Исследование фазы MoB_4 В материалов MoB_4 (12-15)mac.%)-MoSi₂/Moc композиционных покрытиями толщиной 5-7 мкм, полученных при катодной плотности тока 5 мА см⁻² и температуре 800°С показало, что не наблюдается «чумного» окисления испытываемых изделий в воздушно-водяной смеси (2.3 мас.% H₂O) при температуре 500°C в течение 700 часов, а убыль массы композиции составляет 6.5.10⁻⁴ мг см⁻².ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuznetsov Sergey A. Electrochemistry of refractory metals in molten salts: Application for the creation of new and functional materials // Pure and Applied Chemistry. 2009. Vol. 81. No. 8. P. 1423-1439.

2. Кузнецов С.А. Создание материалов для космической техники электрохимическими методами в солевых расплавах // Космический вызов XXI века. М.: ТорусПресс. 2016. Т. 5. С. 85-87.

3. Stulov Yu.V., Dolmatov V.S., Dubrovskiy A.R., Kuznetsov S.A. Electrochemical Methods for Obtaining Thin Films of the Refractory Metal Carbides in Molten Salts // International Journal of Electrochemical Science. 2017. V. 12. No 6. P. 5174-5184.

4. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Ребров Е.В., Схоутен Я.К. Каталитические покрытия нового поколения на основе Мо₂С и микроструктурированный реактор для реакции паровой конверсии монооксида углерода. // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. №. 5. С. 612-618.

УДК 620.9

<u>Агафонов Д.В.</u>², Бобыль А.В.¹, Малышкин В. Г.¹, Теруков Е.И.¹ Иоффе¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург СПб ГТИ(ТУ)², Санкт-Петербург *meл: (812) 494-92-34, факс: (812) 494-92-34, эл. noчma: phti@lti-gti.ru*

ПРОБЛЕМА БУФЕРНОЙ БАТАРЕИ ДЛЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Выбор системы буферной батареи для возобновляемых источников энергии (ВИЭ) стоит чрезвычайно остро. Основной стационарной батареей для различных аварийных систем питания и спецтехники в XX веке была кислотная свинцовая батарея. Быстрое развитие технологии химических источников тока (ХИТ) во второй половине XX века привело к созданию ряда новых XИТ способных выполнять функции стационарной батареи. В настоящее время основными претендентами на эту роль являются литий-ионные аккумуляторы и проточные (red-ox) аккумуляторы. Каждая из этих систем имеет свои достоинства и недостатки.

Идея проточного аккумулятора (flowbattery, redoxflowbattery) Скайлас-Казакос принадлежит Марии [1]. Сегодня эта идея воплощена в ряде промышленных образцов и динамично развивается рядом авторов. Проточный аккумулятор существенно отличается от локализацией электрохимически традиционных ХИТ активных веществ в отдельных объёмах и наличием системы циркуляции этих веществ в катодном и анодном контуре, катодный и анодный контуры разделены перфторированной катионселективной мембраной типа Nafion. Все эти нетрадиционные для технологии ХИТ особенности делают проточный аккумулятор достаточно дорогим, как в части капитальных затратат, так и в эксплуатации. Сегодня отсутствует достаточный эксплуатационный опыт для того, чтобы сделать окончательный вывод о перспективности проточного аккумулятора для ВИЭ.

На современном этапе литий-ионный аккумулятор невозможно рассматривать, как конкретную электрохимическую ячейку. Предложено большое количество катодных материалов и некоторое количество анодных материалов, это разнообразие позволяет говорить о литий-ионных системах. Во второй половине 90^x годов предложены новый катодный материал LiFePO₄ [2] и новый анодный материал [3] Li₄Ti₅O₁₂. Эти материалы отличаются жёсткой кристаллической структурой, обеспечивающей минимальные объёмные изменения при

интеркаляции – деинтеркаляции лития, что определяет огромный циклический ресурс системы $Li_4Ti_5O_{12}$ - $LiFePO_4$, данная система пожаро и взрывобезопасна, способна работать с простыми неводными электролитами, сохраняет работоспособность в широком температурном диапазоне. Все перечисленные качества делают систему $Li_4Ti_5O_{12}$ - $LiFePO_4$ наиболее перспективной для применения в составе ВИЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Skyllas-Kazacos M, Robins RG (1986) All-vanadium redox battery. US Patent 4,786,567

2. A. K. Padhi, K. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 4, April 1997, p.1188-1194

3. Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. Zero-strain insertion material of Li[Li1/3Ti5/3]O4 for rechargeable lithium cells, Journal of The Electrochemical Society. — 1995. — Vol. 142. — N_{25} . — p. 1431-1435.

УДК 621.357

В.Ю. Турыгин, генеральный директор В.В. Стрельцов, начальник коммерческого отдела (ООО «НПО «ПРОЦЕСС», г. Санкт-Петербург) 195009, Россия, Санкт-Петербург, улица Комсомола 1-3. Тел.: +7 (812) 326-95-48, +7 (812) 334-35-26 E-mail: commerce@npoprocess.ru, www. npoprocess.ru

НПО «ПРОЦЕСС»: ОТ ПОДГОТОВКИ ТЕХЗАДАНИЯ, ПРОЕКТИРОВАНИЯ – ИЗГОТОВЛЕНИЯ И КОМПЛЕКТАЦИИ ЛИНИЙ ДО МОНТАЖА И ВЫПУСКА ДЕТАЛЕЙ

«НПО 000 «Процесс» инжиниринговая компания, занимающаяся разработкой технологий И оборудования ДЛЯ производств и защиты окружающей среды от гальванических загрязнений; разработкой и внедрением систем промышленных водоснабжения и водоотведения на объектах военно-промышленного комплекса, легкой и пищевой промышленности и на объектах муниципального назначения.

Преимущество нашей компании – это комплексный подход, мы предлагаем нашим заказчикам полное решение технологических задач любой степени сложности для предприятий, работающих в области нанесения гальванических покрытий, включая подготовку

технического задания, проектирование, производство и комплектацию оборудования, монтаж и выпуск деталей, очистку сточных вод.

Компания НПО «Процесс» постоянно развивает научноконструкторскую исследовательскую И опытнодеятельность. Участвует В ряде международных проектов. Совместно С СПбГТУ(ТИ) проводится разработка технологии акустической резонансной регуляции самоорганизации неравновесных физикохимических процессов. Осуществляется постоянное развитие научных разработок.

Сегодня структура компании НПО «Процесс» включает в себя:

- проектно-конструкторское бюро;
- собственные производственные мощности;
- отдел логистики и комплектации;
- монтажное подразделение;
- отдел пуско-наладки;
- отдел сервисного обслуживания;
- отдел научно-исследовательских разработок.

Направления деятельности компании:

1. Гальванические линии. Проектирование, изготовление, монтаж, пуско-наладка, сервисное обслуживание.

2. Очистные сооружения (бессточные очистные сооружения). Проектирование, изготовление, монтаж, пуско-наладка, сервисное обслуживание.

3. Системы водоподготовки. Разработка и изготовление, монтаж, пуско-наладка, сервисное обслуживание.

4. Системы вентиляции и очистки воздуха из химически стойких материалов. Разработка и изготовление, монтаж, пусконаладка, сервисное обслуживание.

5. Сопутствующее оборудование (фильтр. установки, выпрямители, автооператоры и пр.). Комплектация гальванических производств и очистных сооружений.

6. Нестандартное специализированное оборудование. Разработка и изготовление (УПР, барабаны гальванические, проточные реакторы, ламельные отстойники и прочее).

7. Электрощитовое оборудование и АСУТП. Разработка и изготовление электрических щитов и щитов управления, разработка систем управления производственными процессами и программного обеспечения к ним.

8. Нестандартное оборудование для электрохимических производств. Разработка и изготовление монтаж, пуско-наладка, сервисное обслуживание.

9. Поставка качественной и экономичной химической продукции для всех видов покрытий. (Никелирование, меднение, хромирование, цинкование, покрытие сплавами, пассивация, силеры, электрофоретические покрытия)

НПО «Процесс» является организаторами и участниками многих специализированных выставок, семинаров, круглых столов по тематике обработки поверхности и защитных покрытий. Налажено тесное сотрудничество с технологическими институтами страны, организуется прохождение практик студентов, совместные научные Мы общаемся проекты. тесно co многими профессорами, исследователями и учеными, активно перенимая их опыт, а также исследуем рынок, постоянно изучая его потребности. Таким образом, мы обладаем всей полнотой информации для принятия решений по развитию и выводу на рынок той или иной новой технологии.

Автоматические и механизированные гальванические линии.



НПО «Процесс» выпускает гальванические линии для нанесения всех типов гальвано-химических покрытий, подготовки поверхности, различных видов механизации и автоматизации:

- ручные гальванические линии;
- механизированные гальванические линии;
- автоматические гальванические линии;
- малогабаритные гальванические линии;
- бессточные гальванические линии.

Автоматические линии в зависимости от пожелания и потребностей заказчика разделяют по виду исполнения:

- барабанная (переносится барабанная каретка);
- подвесочная (переносится подвеска с катодной штангой);
- барабанно-подвесочная (совмещает в себе оба варианта).

Гальванические автоматические линии производства НПО «Процесс» комплектуются автооператорами консольного, портального и подвесного типа. Программирование маршрутов в автоматических линиях не требует привлечения специалистов и может осуществляться оператором линии.



Ручные гальванические линии

Линии ручного обслуживания обеспечивают обработку деталей на подвесках или насыпью (в корзинах или переносных барабанах).

Линии и участки комплектуются необходимым дополнительным оборудованием:

- выпрямителями;
- щитами управления технологическими режимами;
- фильтрами очистки растворов, системами перемешивания;
- дозаторами реагентов и воды; переносными насосами

• нагревателями, датчиками температуры и уровня растворов;

• системами водоподготовки; оборудованием для охлаждения ванн;

• оборудованием для сушки деталей;



Гальваническое оборудование обеспечивается всеми необходимыми системами для ресурсосбережения и выполнения экологических нормативов. Предусматриваются узлы и устройства, сокращающие расход реагентов, стабилизацию состава ванн. Гальванические линии проектируются с максимально возможным учетом эргономических факторов: простоты, доступности и удобства в обслуживании и эксплуатации

Барабаны для гальванических линий ручного обслуживания, механизированных и автоматизированных гальванических линий



Одним видов нестандартного ИЗ специализированного оборудования, выпускаемого нашим предприятием, являются Барабаны гальванические барабаны. могут эксплуатироваться В составе каретки В автоматических и механизированных линиях, а также в составе отдельных барабанных ванн в гальванических цехах и на участках нанесения покрытий. Изготавливаются из полимерных материалов, что гарантирует высокую степень их устойчивости к химическому воздействию

агрессивных сред и повышенной температуре.

Химическая продукция для всех видов покрытий

Группа компаний «Процесс» представляет на территории Таможенного союза современные экономичные технологии и

технологические составы для всех распространенных гальванохимических технологических процессов.

Производитель технологических составов для нанесения покрытий Galvano mondo (Турция) осуществляет изготовление и поставки химической продукции более чем в 35 стран мира с 1970 года. Сайт компании Galvano mondo www.galvanomondo.com

Официальный представитель на территории Таможенного союза ООО «Гальваносервис», группа компаний «Процесс».

УДК 621:001.895

В.С. Безбородов¹*, С.Г. Михалёнок¹, Н.М. Кузьменок¹, А.С. Орёл¹, А.А. Черник,¹ В.В. Жилинский,¹ И.М. Жарский¹, В.И. Лапаник,² ¹Белорусский государственный технологический университет, ²НИИ прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко *e-mail: <u>v_bezborodov@belstu.by</u>

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Учитывая, что большинство природных соединений и биополимеров – полисахариды, белки, гликопротеины, нуклеиновые кислоты характеризуются анизотропными свойствами; что возникновение жизни на Земле может являться результатом химической эволюции (теории В.И. Вернадского, А.И. Опарина, Дж. Холдейна); что самоорганизация динамических структур (диссипативных), химических систем и органических молекул (теории И.Р. Пригожина, П.Ж. де Жена, ячейки К.А. Бенара) также является одним из возможных путей эволюции, мы предлагаем при разработке новых материалов и структур одновременно с условиями их получения рассматривать и учитывать фактор (роль) анизотропии – анизотропную форму молекул и анизотропию их свойств, анизотропию реакционной способности; самоорганизацию химических систем и органических молекул, обуславливающих региоселективность протекания реакций и образования комплементарных структур (супрамолекулярная химия).

Предлагаемые подходы получения новых материалов и анизотропных веществ, моделирования различных процессов базируются на закономерностях эволюционного развития природных органических соединений; многочисленных данных, полученных в последние десятилетия при изучении жидких кристаллов и упорядоченных сред; на использовании анизотропии молекул полифункциональных соединений для дизайна новых молекулярных структур (инженерия молекул), пленок, жидких кристаллов [1], мембран, мицелл и т. д.; для создания анизотропных ансамблей молекул и биологических систем.

Мы полагаем, что для синтеза как известных, так и новых анизотропных карбоциклических и гетероциклических соединений, имеющих стержнеобразную форму молекул и характеризующихся их ориентационной упорядоченностью, целесообразно использовать полифункциональные анизотропные соединения, такие как 3,6-дизамещенные циклогекс-2-еноны (I), *транс*-2,5-дизамещенные циклогексаноны (II), 3,5-дизамещенные 2-изоксазолины (III, IV), 5-замещенные циклогексан-1,3-дионы (V), 1,2-дизамещенные циклопропанолы (VI) и непредельные эпоксикетоны (VII) [1].



R_{1,2} = алкильный или алкоксильный фрагменты, F, Cl, CN, CF₃, OCF₃ или хиральный фрагмент; K₁₋₄ = связь или бензольное, циклогексановое, или циклогексеновое кольца; n = 0-5; Z₁₋₃ = связь или CH₂CH₂, или другие мостиковые фрагменты; l = 0 или 1; R₃₋₆ = H или алкильный, или арильный фрагменты

Доступность и многообразие исходных реагентов, высокие выходы продуктов реакций, возможность модификации циклогексенонового, циклогексанонового, изоксазолинового, циклопропанового, непредельного эпоксикетонного фрагментов различными реагентами позволяют целенаправленно проводить синтез анизотропных материалов с желаемой комбинацией алкильных, циклических, мостиковых фрагментов; необходимым количеством и положением атомов галогенов, гидрокси-, других функциональных или полярных групп в центральной и концевой частях молекул. Восстановление изоксазолинового фрагмента, раскрытие оксиранового цикла водой в кислой среде, галогенводородными кислотами, вторичными аминами открывают доступ к соответствующим α-диолам, галогенгидринам или аминоспиртам. При этом последние могут быть переведены в водорастворимую форму в виде солей с минеральными кислотами. Это позволяет получать анизотропные водорастворимые вещества, характеризующиеся высокой упорядоченностью молекул друг относительно друга, и является несомненным отличительным достоинством указанных соединений.

Предлагаемая методология синтеза анизотропных материалов отличается оригинальностью, имеет очевидные преимущества в сравнении с известными методами получения, а новые комбинации алкильных, алкенильных, циклических, мостиковых фрагментов; введение боковых заместителей в центральное ядро анизотропных материалов обеспечивают улучшение мезоморфных свойств (снижение температуры образования и расширение температурного интервала существования мезофаз), увеличение положительной или отрицательной диэлектрической анизотропии, уменьшение или увеличение оптической анизотропии, снижение вязкости и оптимизацию констант эластичности.

В качестве альтернативных вариантов формирования структурированных материалов на поверхностях, апробирован способ создания гомеотропной ориентации молекул нематических жидких кристаллов (НЖК) на упорядоченных наносетчатых пленках алюминия, оксидов In_2O_3 и SnO_2 (ITO), сформированных методом электрохимического анодирования на стеклянных подложках, поры которых могут иметь различные диаметр, глубину и поверхностный рельеф (рис.1) [2].



Рисунок 1 – СЭМ-снимок проводящей алюминиевой структуры, полученной в щавелекислом электролите

Было установлено, что формирование структурированных пленок на указанных поверхностях с диаметром пор 150–200 нм позволяет получать однородную гомеотропную ориентацию молекул нематических жидких кристаллов. Используя данные плёнки в качестве ориентирующих поверхностей, можно достичь улучшения качества ориентации молекул НЖК, временных и электрооптических параметров жидкокристаллических устройств отображения информации (рис. 2).



Рисунок 2 – Временные параметры ЖК ячеек

При этом по сравнению с традиционными методами создания ориентирующих покрытий, электрохимическое анодирование, позволяющее получать различные плёнки с регулярной рельефной поверхностью, является более простым и экономичным методом.

Комбинация анизотропных материалов, плёнок и поверхностей, характеризующихся упорядоченной рельефной структурой, открывает новый подход к разработке и созданию различных высококачественных устройств отображения информации с улучшенными параметрами.

Управление процессами самоорганизации является важнейшей задачей на пути к формированию функциональных наноматериалов с физико-химическими свойствами разработке заданными И наноустройств на их основе. Очевидным подходом к контролю самоорганизованных систем управление структуры является градиентными полями, определяющими притяжения силы отталкивания ее элементов, а также использование анизотропных соединений, которые будут способствовать созданию наведенной анизотропии и организации систем.

Роль анизотропной формы, анизотропии свойств, реакционной способности молекул и направленности процессов (реакций) в получении природных веществ, биополимеров в формировании природной среды и живых организмов, в возникновении жизни несомненна.

В этой связи возникает необходимость перейти от химии индивидуальных анизотропных молекул к химии анизотропных молекул в коллективе, к новому направлению исследований – супрамолекулярной химии анизотропных материалов – анизотропному материаловедению и детальному изучению процессов самоорганизации.

Предлагаемая нами методология является креативной и имеет целый ряд отличительных достоинств, в сравнении с известными методами получения аналогичных соединений и структур, моделирования биологических систем и с успехом может быть использована для разработки новых материалов и устройств с широким спектром практического использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.S. Bezborodov, S.G. Mikhalyonok, N.M. Kuz'menok, V.I. Lapanik, G.M. Sasnouski. *Liquid Crystals*. v. 42(8), p.1124-1138 (2015).

2. V. Bezborodov, V. Zhylinski, A. Chernik, N. Bogomazova, I. Zharski, A. Smirnov, A. Stsiapanau, V. Lapanik, S. Mikhalyonok. International Symposium. Digest of technical papers. Eurodisplay 2015. Ghent, Belgium. P26, p. 93 (2015).

УДК 541.133

А.В. Кузьмин^{1,2}, В.П. Горелов¹, В.Б. Балакирева¹, А.Ю. Строева^{1,2} ¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137, г. Екатеринбург, С. Ковалевской, 22 ²Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

В ряду глобальных проблем, стоящих перед современной наукой, особое место занимает создание новых источников энергии, а также разработка энергосберегающих и экологически чистых технологий. Одним из перспективных направлений решения энергетических проблем является разработка электрохимических устройств на базе высокотемпературных оксидных твердых электролитов. На основе таких материалов разрабатываются топливные элементы с высоким КПД, электролизеры для получения особо чистых газов, датчики для контроля состава газовой фазы.

Важная материаловедческая задача в процессе развития высокотемпературных электрохимических устройств – оптимизация свойств твердого электролита, основными требованиями к которому являются высокая ионная проводимость, термическая и химическая стабильность, механическая прочность в рабочих условиях. Технический прогресс, развитие технологий в сфере энергетики и энергосбережения предъявляют все более высокие требования к материалам. Так, в области твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) отчетливо выражена тенденция на снижение рабочей температуры до 700-500°С. Снижение температуры позволит применять недорогие конструкционные материалы, упростить конструкцию, увеличить срок службы вследствие снижения скорости процессов деградации, повысить эксплуатационную привлекательность устройства для пользователя. При разработке высокопроводящих электролитов для пониженных температур рядом преимуществ обладают протонные твердые электролиты, т.к. процесс переноса протона имеет существенно меньшие энергии активации, чем кислорода, обеспечивая более высокие проводимости при пониженных температурах. Кроме того, применение протонных твердых электролитов в водородных ТОТЭ позволяет использовать топливо практически на 100%, повышает к. п. д. и упрощает конструкцию. Значительный интерес представляют и материалы со смешанной протонно-электронной проводимостью в качестве мембран для получения дешевого водорода, а также электродных композиций для топливных элементов.

Высокотемпературная протонная проводимость в оксидах возникает вследствие растворения в них водородсодержащих компонентов газовой фазы и электропереноса образующихся заряженных водородных дефектов в кристаллической решетке. В случае униполярного электропереноса протонов оксид становится протонным твердым электролитом. Среди протонпроводящих оксидов наибольший интерес представляют акцепторно-допированные материалы со структурой типа перовскита ABO₃. Величина проводимости таких материалов, и доля протонного переноса в ней является результатом суперпозиции большого количества факторов, таких, как кристаллическая и дефектная структура, состав и строение межзеренных границ.

Коллективом авторов проведены систематические исследования структурных и электрофизических свойств протонпроводящих твердых растворов на основе BaCeO₃, BaZrO₃, CaZrO₃, LaScO₃ при различных вариантах допирования в широком интервале температур, влажности и парциального давления кислорода. Выявлены закономерности процессов фазо- и дефектообразования, их влияния на ионный и электронный транспорт в изучаемых материалах. Показано, что твердые растворы $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ и $CaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\alpha}$ с точки зрения высокой протонной проводимости, достаточно хорошей термической и химической стабильности могут рассматриваться как реальные кандидаты для применения в ТОТЭ.

Высокая объемная протонная проводимость обнаружена у целого ряда оксидных материалов, однако их общая проводимость остается низкой из-за высокого межзеренного сопротивления, которое зачастую на 2-3 порядка превышает величину объемного. Одним из основных трендов последних лет является изучение интерфейсных явлений в протонпроводящих оксидах и поиски микроструктуры, обеспечивающей максимальную проводимость.



Рисунок 1 – Температурные зависимости объемной и общей проводимостей для $La_{0.9}Sr_{0.1}Sc_{0.9}Mg_{0.1}O_{3-\alpha}$ (LSSM10), $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\alpha}$ (LSS10) и $La_{0.9}ScO_{3-\alpha}$ (LS90) при pH₂O=2.35 кПа.

Авторами работы разработаны методики получения газоплотной керамики и пленок твердых растворов La_{1-x}Sr_xScO_{3-a}, исследовано влияние микроструктуры на транспортные свойства материалов. Показана роль щелочноземельных элементов в формировании высокого межзеренного сопротивления. Изучено влияние стехиометрических и сверхстехиометрических добавок различных оксидов на фазовый состав, микроструктуру и электроперенос в объеме зерна и по его границам. Изучена возможность создания и физико-химические свойства гетерогенных систем на основе протонпроводящего оксида $La_{0.95}Sr_{0.05}ScO_{3-\delta}$ с Cu, Fe, Ni, Pd, $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_{3-\delta}$; выбраны композиционные материалы, перспективные для использования в качестве электродов ТОТЭ с протонпроводящим электролитом и других электрохимических устройствах.



Рисунок 2 – Шлиф поперечного сечения электрохимической ячейки с двухслойным несущим Ni-La_{0.95}Sr_{0.05}ScO_{3-δ} анодом с пленкой протонного электролита La_{0.95}Sr_{0.05}ScO_{3-δ}

Проведенные исследования позволили выявить закономерности формирования ионной проводимости в протонпроводящих оксидах с примесной разупорядоченностью и факторов, обеспечивающих высокий уровень электролитических свойств.

Исследование частично выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00053). Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. В.С. Долматов, С.А. Кузнецов Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Мурманская область, Россия

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ И КРИСТАЛЛОВ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНОМ ВОЛОКНЕ

Высокий интерес к покрытиям тугоплавких металлов и их карбидам на армирующих углеродных волокнах связан с применением таких материалов в аэрокосмической технике, самолетостроении, машиностроении и т.д. [1]. Покрытия карбидов тугоплавких металлов улучшают механическую прочность волокон, совместимы с волокном при высоких температурах в агрессивных средах. Композиты, армированные этими волокнами, проявляют "вязкий" характер разрушения, обладают улучшенными механическими и термоокислительными характеристиками в экстремальных условиях. Они могут быть использованы как термостойкие элементы конструкций, включая носовые обтекатели, секции передних кромок летательных аппаратов, элементы газотурбинных двигателей нового поколения. Карбиды тугоплавких металлов находят широкое применение в катализе и электрокатализе.

Существует большое количество способов нанесения покрытий карбидов тугоплавких металлов. В первую очередь среди них следует отметить так называемые CVD-методы (chemicalvapordeposition - химическое осаждение из паровой или газовой фазы). Широко применяемый метод, но он сложен в аппаратурном плане и является дорогим. Перспективны методы физического осаждения из пара, но и эти методы требуют довольно сложного аппаратурного оформления и являются дорогими. К тому же они не позволяют покрывать изделия значительных размеров, кроме того для методов осаждения из пара характерны трудности с равномерным распределением покрытия по поверхности изделий. Процессы совместной пластической деформации связаны с промежуточными отжигами в вакууме или инертной атмосфере. Плакирование взрывом неприменимо к изделиям сложной формы и значительной длины. При использовании детонационного нанесения пористость покрытий составляет 1-3 %, а плазменных 5-15 %. Существуют и стандартные методы восстановления оксидов графитом при 1400-1800 °C, которые также являются довольно затратными.

Способы получения пленок и покрытий карбидов тугоплавких металлов из солевых расплавов лишены вышеперечисленных недостатков и относительно просты в аппаратурном оформлении.

В настоящей работе были использованы метод бестокового переноса [2, 3] в расплавах NaCl–KCl–«металлсодержащая соль» (K_2TaF_7 , K_2NbF_7 , Na₂WO₄ и Na₂MoO₄) в контакте с тугоплавким металлом (Me – Ta, Nb, W и Mo) и электролитические режимы синтеза карбидов тугоплавких металлов при температуре 800–900 °C и времени процесса от 0.5 до 24 часов. Покрытия карбидов тантала и ниобия на углеродных волокнах (Карбопон-В-22) были синтезированы методом бестокового переноса. Покрытия карбида вольфрама WC с небольшим количеством кристаллов полукарбида вольфрама W₂C, а также кристаллы полукарбида молибдена Mo₂C на углеродных волокнах также были получены методом бестокового переноса. Установлено, что использование импульсного и гальваностатического режимов электролиза приводит к увеличению соотношения W₂C к WC в катодных продуктах.

При синтезе карбидов тугоплавких металлов не наблюдалось сращивания углеродных волокон друг с другом, покрытия получались равномерными как по сечению, так и по длине всего волокна. Толщина покрытий карбидов тантала TaC и ниобия NbC составляла порядка 50 - 250 нм, толщина пленок карбидов вольфрама составляла от нескольких нанометров до десятков нанометров. Размеры кристаллов – от нескольких сотен нанометров для W_2C до нескольких микрон для Mo_2C .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бакланова Н.И., Зима Т.М. Барьерные покрытия на углеродных и карбидокремниевых волокнах для композитов с керамической матрицей. Химия в интересах устойчивого развития. 2006, т.14, с.243–246.

2. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991, 176 с.

3. Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Synthesis of Carbides Refractory Metal Nanocoatings on Carbon Fibers and Nanoneedles of Silicon in Molten Salts. ECS Trans. 2012; 50(11), P. 711-716. УДК 541.13 Парфенюк В.И.^{1,2}, Кузьмин С.М.¹, Тесакова М.В.¹, Чуловская С.А.¹ ¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия ²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ

Интерес к получению электропроводящих полимерных пленок на основе порфиринов вызван потенциальной возможностью их использования в качестве потенциометрических, амперометрических датчиков, химических сенсоров, фоторезисторов и т. д.

В представленной работе с использованием кварцевого микробаланса изучен процесс электрополимеризации 5,10,15,20тетракис(пара-аминофенил)порфина (H₂T(p-NH₂Ph)P) из растворов дихлорметана, этанола и диметилсульфоксида (ДМСО).



Рисунок 1 – а - ЦВА электроосаждения H₂T(p-NH₂Ph)P из раствора дихлорметана, б – прирост массы осажденной на электроде пленки за 15 циклов в ДХМ, в - ЦВА электроосаждения H₂T(p-NH₂Ph)P из раствора этанола, г – прирост массы осажденной на электроде пленки за 15 циклов в этаноле.

Электрохимические исследования и электрополимеризацию проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке

сиспользованием потенциостата SP-150, фирмы (Bio-Logic Science Instruments, France) и кварцевого микробаланса QCM922A (SEIKO EG & G,Japan). В качестве рабочих электродов использовали кварцевые электроды-резонаторы, покрытые ITO.

При циклировании потенциала в области положительных значений на электроде образуется полипорфириновая пленка из раствора дихлорметана и этанола. На первых циклах наблюдаются ярко выраженные пики, соответствующие интенсивным окислительным процессам. При дальнейшем циклировании пики пропадают. При осаждении пленки из раствора в дихлорметане наибольший прирост массы наблюдается для первого цикла, для последующих циклов наблюдается незначительное уменьшение массы пленки. На втором цикле полипорфириновая пленка, по-видимому, достигает точки, где затрудняется диффузия мономера, после чего рост пленки начинает выравниваться. При осаждении пленки из раствора в этаноле также наибольший прирост массы происходит за первый цикл, но при дальнейшем циклировании прирост массы продолжает постепенно расти и выравнивается после 5 циклов.

Полипорфириновые пленки из растворов ДМСО получены электрополимеризацией при активации процесса электрохимически синтезируемым супероксид анион-радикалом (O_2^{\bullet}).Параметры процесса электровосстановления кислорода и $H_2T(p-NH_2Ph)P$ на Pt электроде в ДМСО представлены в таблице 1.

Процесс	E_{redox}, \mathbf{V}	nα	п	α	D_{ox} , cm ² /c	k_h , cm/s
$ \begin{array}{l} H_2T(p-NH_2Ph)P + e^- \leftrightarrow \\ H_2T(p-NH_2Ph)P^- \end{array} \end{array} $	-1.18±0.01	0.5±0.03	1	0.5	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-6}$	(7.5±2)×10 ⁻⁴
$O_2 + e^- \leftrightarrow O_2^{\bullet -}$	-0.72±0.01	0.22±0.02	1	0.22	$(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	-

Таблица 1

Лимитирующей стадией электрохимического процесса как для порфирина, так и для кислорода является диффузия из объема раствора к поверхности электрода. Существенный рост пленки в области потенциалов электровосстановления кислорода (от -0,7 до -1,2 В рис. 2) указывает на инициирование процесса электрополимеризации более подвижным O_2^{\bullet} . По мере формирования пленки наблюдается изменение характера роста пленки. Для перового цикла рост пленки происходит как в результате инициирования процесса O_2^{\bullet} , так и в результате электровосстановления порфирина (рис. 2 а). Начиная с третьего цикла, рост пленки за счет электровосстановления порфирина прекращается и в дальнейшем сменяется процессами десорбции (рис. 2 б).



Рисунок 2 – Процесс формирования пленки H₂T(*p*-NH₂Ph)P в ДМСО по данным метода кварцевого микробаланса: а – первый; б – десятый циклы

Морфологию поверхности пленок изучали методом сканирующей электронной микроскопии (VEGA 3 SBH). На рис. 3 представлены микрофотографии для полипорфириновых пленок, полученных из дихлорметана при разной длительности сканирования. В течение одного цикла образуется пленка, состоящая из игольчатых образований в виде «снежинок». Пленка, полученная в течение 3-х циклов состоит из сферических образований, равномерно распределенных на поверхности электрода. На поверхности пленки, осажденной в течение 15 циклов заметны трещины и отслаивание верхних слоев пленки от электрода. На уменьшение массы пленки также показывают результаты исследований методом микробаланса (рис. 1 б).



Рисунок 3 – Морфология поверхности полипорфириновых пленок, осажденных из дихлорметана: а – пленка, полученная в течение 1 цикла, б - пленка, полученная в течение 3 циклов, в - пленка, полученная в течение 15 циклов.

Морфология поверхности пленок, полученные из этанола, значительно отличается от пленок, полученных из дихлорметана (рис. 4). Пленка, осажденная в течение одного цикла имеет однородную поверхность с овальными образованиями размером 50-100 мкм. При дальнейшем циклировании поверхность остается достаточно однородной, но становится рыхлой. Изменение массы, полученное методом кварцевого микробаланса, также свидетельствует о равномерном росте пленке до 8 цикла, далее рост замедляется и наблюдается незначительная убыль массы.



Рисунок 4 – Морфология поверхности полипорфириновых пленок, осажденных из этанола: а – пленка, полученная в течение 1 цикла, б - пленка, полученная в течение 5 циклов, в - пленка, полученная в течение 15 циклов

На рис. 5 изображены микрофотографии полипорфириновых пленок, полученных из ДМСО. Видно, что поверхность пленок сформирована из близких по размеру округлых глобул. Изображение поверхности полипорфириновой пленки, полученной в режиме фазового контраста, совпадает с топографическим изображением, что свидетельствует об однородности химического состава пленки.



Рисунок 5 – ACM-изображения порфирин-полимерной пленки, осажденной из ДМСО: режим фазового контраста (а); режим топографии (б).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №17-03-00678).
Воробьева Т.Н., проф., д-р хим. наук (НИИ ФХП БГУ, г. Минск) Врублевская О.Н., доц., канд. хим. наук (НИИ ФХП БГУ, г. Минск) Галуза М.Г. (БГУ, г. Минск) Васюхнов С.А. (БГУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СПЛАВА Sn-Cu ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА В АММИАЧНО-ПИРОФОСФАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Сплав эвтектического состава Sn–0,7Cu (масс. %), содержащий фазы Cu₆Sn₅, β -Sn (T_{пл} 227 °C) в виде покрытий или порошка в составе паст используют для сборки изделий электронной техники. Для изготовления паст требуются олово и медь высокой степени чистоты, а также, флюс (от 5 до 15 масс.%), который в процессе пайки может быть источником различных газов, например, H₂O, CO₂, CH₂=CH₂ и др., ухудшающих качество соединительного шва. Локальное нанесение под пайку покрытий из сплава Sn–Cuпутем одновременного электрохимического восстановления Sn(II) и Cu(II) из водных растворов – более дешевый метод, в котором не требуется использование флюсов. Его промышленное использование сдерживается трудностями обеспечения соотношения металлов и фазового состава сплава, соответствующих эвтектике.

Стандартные электродные потенциалы олова и меди сильно различаются: $E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = 0,34$ В, $E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0) = -0,136$ В. Медь восстанавливается преимущественно, и для повышения доли олова в сплаве требуется сближение значений электродных потенциалов металлов, например, путем введения в раствор лигандов для образования комплексных соединений. Большими проблемами являются также гидролиз соединений Sn(II) и восстановление Cu(II) оловом(II) в объеме раствора. Частично эти проблемы можно решить, используя для осаждения сплава Sn–Cu пирофосфатные электролиты с pH 9,0–10,5. К сожалению, они характеризуются невысокой стабильностью, а содержание олова в покрытиях не достигает соответствующего составу эвтектики.

Для приготовления стабильного электролита авторы данной статьи предложили использовать аммиачно-пирофосфатный раствор, в котором по данным [1] образуются смешанные комплексные соединения $[Cu(P_2O_7)(NH_3)]^{2-}$ или $[Cu(P_2O_7)(NH_3)_2]^{2-}$.

Цель работы – определение возможности и условий электрохимического осаждения сплава Sn-Cu эвтектического состава из аммиачно-

пирофосфатного раствора, определение скорости роста покрытий, выхода металлов по току, влияния добавки аммиака в электролит, плотности тока на элементный и фазовый состав сплава, а также термическое поведение сплава с целью его использования для пайки.

Составы электролитов близки к рекомендуемым в работе [2]. В состав пирофосфатного раствора № 1 входили, моль/дм³: SnCl₂·2H₂O – 0,04; CuCl₂·2H₂O – 0,004; K₄P₂O₇–0,60; HCl (37,5 %) – 0,01; pH 9,41. При приготовлении аммиачно-пирофосфатного электролита № 2 в раствор № 1 добавляли NH₃·H₂O (26 %) – 0,03 моль/дм³, pH 10,40. Электросаждение проводили при 20 ±2 °C на медной фольге с покрытием Ni–P толщиной 4 мкм. Для изучения закономерностей формирования покрытий и их состава использовали методы гравиметрии, рентгенофазового анализа (РФА, рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0, CuK_α), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, NETZSCHSTA 449 C), циклической вольтамперометрии (ЦВА, потенциостат ПИ-50-1.1 с трехэлектродной ячейкой и платиновым вспомогательным электродом, хлорсеребряным электродом сравнения, рабочим электродом (S_{p.3} = 1 см²) из медной фольги с покрытием Ni–P толщиной 4 мкм; скорость развертки потенциала 10 мВ/с).

Электролит № 2, содержащий аммиак, стабилен до двух месяцев, стабильность раствора № 1 не превышает месяца. На рисунке 1 и в таблице приведены экспериментальные данные о зависимости массы покрытий из сплава Sn–Cu, их элементного состава и суммарного выхода металлов от плотности тока.



Рисунок 1 – Зависимость изменения массы покрытий Sn–Cu в растворах № 1 и № 2 от плотности тока при длительности осаждения 10 мин – кривые 1 и 2 соответственно

Таблица 1 – Зависимость элементного состава покрытий Sn–Cu и суммарного выхода металлов по току (ΣВТ) от плотности тока (*j*) (длительность осаждения покрытий

10 и 00 мин •)									
<i>j</i> , мА/см ²	ω(Sn), масс. %	ω(Cu), масс.%	ΣBT,%						
	Электрол	ит № 1							
2,0	91,8±2,8	8,2±0,2	26,0						
	Электрол	ит № 2							
1,5	97,9±2,9	2,1±0,2	88,5						
2,5	98,5±3,0	1,5±0,2	86,5						
3,5	97,5±2,9	2,5±0,2	87,0						
2,5*	99,1±2,6	0,9±0,2	61,0						

В электролитах № 1 и № 2 в диапазоне плотностей тока от 1,5 до 5,0 мА/см² формируются матовые, равномерные по цвету покрытия с хорошей адгезией к подложке. Введение в электролит аммиака увеличивает содержание олова в сплаве от 91,6 до 98,5–99,1 масс.% и скорость роста покрытий от 1,2 мкм/ч при j= 2,0 мА/см² из раствора № 1 до 4,1–6,2 мкм/ч при j = 1,5–2,5 мА/см² из раствора № 2. В три и более раз возрастает ΣВТ. С ростом толщины покрытий доля олова в сплаве немного возрастает от 98,5 до 99,1 масс. % при j = 2,5 мА/см².

Из рентгенограммы сплава, содержащего ~99,1 масс.% олова (рис. 2), следует, что в состав свежеполученных покрытий входят фазы β -Sn, Cu₁₀Sn₃, Cu₆Sn₅. После термообработки сплава при 250 °C на воздухе покрытия включают кристаллические фазы β -Sn, SnO, Cu₄₁Sn₁₁, следы Cu₆Sn₅. После термообработки при 450 °C в покрытиях идентифицированы фазы SnO₂, Cu₄₁Sn₁₁, NiSn, Cu₆Sn₅. Появление в результате термообработки оксидов олова(II и IV) обусловлено окислением олова кислородом воздуха, а формирование фазы NiSn – результат встречной диф-фузии атомов олова из покрытия и никеля из подслоя Ni–P.



На ДСК-кривой сплава с содержанием олова 99,1 масс. % в области температур 227,5–227 °С имеется уширенный эндотермический пик (рис. 3): плечо при 227,5 °С соответствует температуре плавления эвтектики, вершина пика при 230,5 °С близка к температуре плавления олова 231,9 °С, т.е. в составе сплава имеется как эвтектика, так и фаза олова.

На рис. 4 приведены ЦВА-кривые, демонстрирующие поведение медного электрода с покрытием Ni–P в растворах № 1 и № 2 полного состава, а также в растворах в отсутствие ионов Cu(II). Данные показывают, что при наличии в электролите ионов $[Cu(P_2O_7)(NH_3)]^{2-}$ или $[Cu(P_2O_7)(NH_3)_2]^{2-}$ восстановление Sn(II) и совместно ионов Cu(II) и Sn(II) начинается при потенциалах на 15-25 мВ менее отрицательных по сравнению с потенциалами в отсутствие в электролите аммиака. Плотность катодного тока восстановления Sn(II) при введении в раствор аммиака возрастает. Катодный ток восстановления Cu(II) в отсутствие Sn(II) близок к нулю вплоть до начала восстановления водорода, которое наблюдается при потенциале менее –1,2 В. Плотность катодного тока, соответствующего совместному восстановлению ионов Cu(II) и Sn(II), при потенциале –1,0 В в 8 раз больше, чем плотность тока восстановления индивидуального олова, что свидетельствует об эффекте деполяризации при образовании сплава.



Рисунок 4 –ЦВА-кривые, демонстрирующие поведение медного электрода с никелевым покрытием в растворах № 1 и № 2 в отсутствие ионов Cu(II) – *a*, или полного состава – *б*

Предложен состав аммиачно-пирофосфатного электролита, содержащего комплексы $[Cu(P_2O_7)(NH_3)]^{2-}$, $[Cu(P_2O_7)(NH_3)_2]^{2-}$ и обеспечивающего электрохимическое осаждение покрытий из сплава Sn–Cu, близкого по составу к эвтектике (99,1 масс. % Sn, фазы β-Sn, Cu₁₀Sn₃, Cu₆Sn₅), со скоростью 4,6 мкм/ч и суммарным выходом металлов по току 61 %. Электроосаждение сплава происходит с эффектом деполяризации выделения как олова, так и меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Watters, J. I.Spectrometric investigation of the mixed complex formed by copper ions with both ammonia and pyrophosphate ions in aqueous solutions / J. I. Watters, J. Mason, A. Aaron // J. Am. Chem. Soc., 1953. V. 75 (21). P. 5212–5215.

2. Correia, A. Cu–Sn coatings obtained from pyrophosphate-based electrolytes / A. Correia, M. Facanha, P. Neto // Surf. and Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 7216–7221.

УДК 541.13

Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов Ивановский государственный химико-технологический университет

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВОВ ОЛОВО-НИКЕЛЬ ИЗ ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения сплавов олово-никель из оксалатно-аммонийных электролитов. Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата P-30J. Рассеивающую способность электролитов определяли с использованием щелевой ячейки. Внутренние напряжения покрытий оценивали методом гибкого катода. Суммарный коррозионный ток исследуемых двухэлектродных систем определяли по методу Розенфельда. Микрорельеф поверхности исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47 Pro. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлен химический состав сплавов оловоникель. При осаждении из оксалатно-аммонийных электролитов содержание никеля составило 23%.

Оксалатно-аммонийные электролиты для получения сплавов олово-никель характеризуются высокой поляризуемостью в рабочем интервале плотностей тока, которая наряду с высокой поляризацией, способствует образованию мелкокристаллических осадков сплава олово-никель. Максимальный наклон поляризационных кривых, полученных в оксалатно-аммонийных электролитах соответствует интервалу катодной плотности тока 0.12-1.0 А/дм². Рассеивающая способность электролитов достигает 37.2%. Высокая рассеивающая способность оксалатно-аммонийных электролитов дает возможность нанесения покрытий олово-никель на сложнопрофильные изделия. Защитная способность олово-никель на сложнопрофильные изделия. Защитная способность электролитов, существенно превышает защитную

способность аналогичных покрытий, получаемых из традиционно используемых электролитов (в частности, в 3 раза выше чем из фторидхлоридного электролита [1]).

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № 4.7104.2017/8.9.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеханов Р.Ф. и др. // Электронная обработка материалов. 2016. Т.52, Вып.2. С.27-31.

УДК 621.793

А.А. Хмыль, А.Н. Купо УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» УО «Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины»

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ ВОЛНЫ АКТИВИРУЮЩЕГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

В целях улучшения технологических свойств материалов, используемых при производстве приборов электронной техники, на их поверхности наносятся функциональные покрытия различными методами. Среди них выделяются методы электрохимического осаждения благодаря ряду преимуществ: большая толщина покрытий, лёгкость управления технологическими процессами, низкая стоимость оборудования и другие. [1–3]

В настоящее время широко применяется и продолжает исследоваться метод лазерного активирования электрохимических процессов. Указанный метод позволяет уменьшить высокие внутренние механические напряжения в металлизированных системах, полученных классическими методами, реализовать избирательность при формировании элементов изделий электронной техники.

Варьируя параметры лазерного излучения в одном и том же технологическом процессе, можно получать разнообразные по структуре и морфологии поверхностные слои. Например, изменение длины волны лазерного излучения, воздействующего на электрохимическую систему, обусловливает не только изменение количественных характеристик процесса, но и качественные изменения. Основное назначение лазерного излучения при обработке металлов в соответствии с фототермическим механизмом активации состоит в транспортировке

возможно большего количества лучистой энергии к границе раздела «электролит – электрод». При воздействии лазерного излучения в соответствии с фотохимическим механизмом, напротив, важно, чтобы как можно большая доля лучистой энергии поглощалась в электролите, инициируя реакции диссоциации.

При выполнении условий, соответствующих обоим вариантам течения процесса, важной является информация о сорбционных и спектральных свойствах электролитов. Для экспериментальных исследований механизма активации электрохимических процессов был использован импульсный лазер LS-2137U. [3] Активным элементом указанного лазера является алюмо-иттриевый гранат, активированный неодимом. Особенность данного устройства заключается в том, что при выборе соответствующей схемы генерации можно получить излучение четырёх длин волн: 213; 266; 355 и 532 нм. Энергия в импульсе при генерации на длине волны 532 нм составляла (536–448) мДж, на длине волны 355 нм – (140–222) мДж, на 266 нм – (93–120) мДж и на 213 нм – (18–21) мДж. Длительность импульса варьировалась в пределах 6 – 8 нс, а частота следования импульсов – устанавливалась в интервале 0,1–10 Гц.

С использованием известных спектров и собственных спектрографических исследований [3] были определены показатели поглощения ряда электролитов (таблица 1). Исследование механизмов активации проводилось на примере цианистого электролита серебрения (K[Ag(CN)₂] – 40 г/л, KCN – 50 г/л, K₂CO₃ – 40 г/л, KNO₃ – 60 г/л), спектральные свойства которого изучались до и после воздействия лазерного излучения. Спектры поглощения этого электролита при разной концентрации его компонентов были зарегистрированы на спектрофотометре Specord M40. Затем исходный электролит подвергался пятнадцатиминутному воздействию лазерного излучения определенной длины волны, и спектр его поглощения снова регистрировался – непосредственно после облучения.

Таблица 1. – Значения показателя поглощения ε (см-1) электролитов,
соответствующие разным длинам волн излучения при значении интенсивно-
сти излучения $I = 10^{10} \text{ Br/m}^2$.

	Длина волны λ, мкм							
гип электролита	0,266	0,355	0,532	1,060				
сернокислый электролит меднения	0,010	0,083	0,017	0,617				
сернокислый электролит никелирования	0,753	0,213	0,057	0,587				
цианистый электролит серебрения	0,011	0,305	0,093	0,105				
сернокислый электролит оловянирования	0,012	0,162	0,041	0,323				

На рисунке приведены спектры поглощения исходных электролитов, различающихся концентрацией цианидных комплексов. Из сравнения данных, приведённых на рисунке, видно, что оптическая плотность D исследуемого электролита с уменьшением длины волны резко возрастает, при этом в спектре $D(\lambda)$ наблюдаются полосы поглощения, локализованные вблизи 220; 270; 340; 430 нм. Наблюдаемые полосы поглощения, очевидно, обусловлены электронными переходами в цианистом комплексе, содержащемся в электролите серебрения. На рисунке изображены также спектры поглощения электролитов, зарегистрированные непосредственно после воздействия на них лазерного излучения разной длины волны.



Рисунок 1 – Спектр поглощения цианистого электролита серебрения после воздействия лазерного излучения с различной длиной волны

Спектры получены таким образом, что каждый для своей волны λ , соответствует одинаковому количеству попадающих в электрохимическую систему квантов лазерного излучения. Из анализа графиков видно, что за время облучения электролита его спектральные свойства существенно изменяются, а именно: коротковолновая граница поглощения смещается в сторону бо́льших длин волн; при этом оптическая плотность (коэффициент поглощения) электролита при определённой длине волны возрастает. На основании этого факта можно сделать вывод, что в исследуемой среде протекают фотохимические процессы, в результате которых возникают новые центры поглощения.

Наиболее вероятным механизмом, в соответствии с которым изменяются спектральные свойства электролита, является первичная фотодиссоциация цианистых комплексов и последующее формирование соединений КСN, полосы поглощения которых расположены в области $\lambda > 420$ нм. Качественный и количественный состав новых центров поглощения, образованных под действием лазерного излучения, существенно зависит от длины волны лазерного излучения, в чём и проявляется спектральная селективность протекающих в электролите фотохимических преобразований. При этом максимальное измене-

ние спектральных свойств, и, следовательно, молекулярного состава электролита происходит при воздействии на него излучения длиной волны $\lambda = 266$ нм. Этим фактом подтверждается предположение о том, что происходящие фотохимические реакции обусловлены в первую очередь присутствием в электролите цианидных комплексов.

Кроме того показано, что лазерное излучение с длиной волны $\lambda = 532$ нм практически не поглощается электролитом. А именно, интенсивность излучения с этой длиной волны в исходном электролите уменьшается в 10 раз при толщине слоя электролита ~ 10 см. Для других исследуемых длин волн такой параметр существенно меньше, и составляет величины порядка $2,5 \cdot 10^{-4} - 1,1 \cdot 10^{-6}$ м.

Таким образом, показано, что:

1) Максимальное изменение спектральных свойств электролита наблюдается при использовании длины волны $\lambda = 266$ нм, что обусловлено активной фотодиссоциацией цианидных комплексов K[Ag(CN)₂]. Т.е. при такой длине волны активационным фактором является увеличение концентрации ионов в слое электролита.

2) Лазерное излучение $\lambda = 355$ нм эффективно поглощается в тонком слое электролита, однако менее всего инициирует в нём фотохимические реакции. Это означает, что процесс электрохимического осаждения активируется за счёт разогрева самого электролита, уменьшения кинематической вязкости и частичного снятия диффузионных ограничений.

3) Поскольку лазерное излучение $\lambda = 532$ нм практически не поглощается электролитом и активирует тепловые процессы непосредственно на границе раздела фаз «электролит – электрод», то активация при указанной длине волны реализуется за счёт термоградиентной конвекции в зоне лазерного излучения и зависит от интенсивности лазерного излучения [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние лазерного излучения на теплообменные процессы при электрохимическом осаждении серебра / А.А. Хмыль, [и др.] // Известия НАН Беларуси. Сер. физико-технич. наук. – 2006. – № 2. – С. 17 – 20.

2. Федосенко, Н.Н. Лазерная электрохимическая модификация поверхности материалов электронной техники / Н.Н. Федосенко, В.Г. Шолох, А.Н. Купо // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2006. – № 6 (39), Ч. 1. – С. 144–147.

3. Купо, А.Н. Фотохимический механизм стимуляции процесса электрохимической обработки материалов / А.Н. Купо // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2009. – № 4 (55), Ч. 2 – С. 123 – 131. С.С. Перевозников, научн. сотр.; Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук; В.С. Шендюков, мл. научн. сотр.; (НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск) А.Г. Кононов, ст. научн. сотр.; В.А. Кукареко, нач. отдела, профессор (Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ПРОГРЕВА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩЕЙ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧЕННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ–ФОСФОР

Светопоглощающие покрытия с низким коэффициентом отражения в видимой области спектра находят применение для снижения рассеянного светового фона в оптических приборах с повышенной разрешающей способностью. В качестве таких покрытий используются химически или электрохимически осажденные покрытия Ni–P, прошедшие обработку в растворах минеральных кислот для придания их поверхности уникальной морфологии и высокой светопоглощающей способности [1-3]. Однако механизм формирования морфологии светопоглощающей поверхности, а также ее фазовый состав до сих пор остаются до конца неизученными.

Цель работы состоит в исследовании фазового состава светопоглощающей пленки, сформированной на поверхности покрытия Ni–P, как в исходном состоянии, так и после прогрева в вакууме.

Покрытия Ni–P получены методом электрохимического осаждения из разработанного авторами состава электролита и оптимизированных условиях осаждения [2]. Последующее травление полученных покрытий Ni–P осуществляли в 4,5 M растворе азотной кислоты до полного и глубокого почернения поверхности. Затем образцы помещали в минимальное количество этилового спирта (96 %) и подвергали воздействию ультразвукового поля частотой 35 кГц и мощностью 80 Вт в течение 2 минут. Происходило отделение слабо сцепленных с поверхностью частиц и образование коллоидного раствора. Образовавшуюся суспензию выпаривали, и черный остаток сушили на воздухе до прекращения изменения массы. Фазовый состав черного порошка изучали, как в исходном состоянии, так и после прогрева в вакууме. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3 (СиКα– излучение) в режиме сканирования по точкам. Температуры, при которых происходят изменения химического состава черного порошка определяли по спектрам ДСК, изменение массы – по термограммам (ТГ), записанным с помощью прибора NETZSCH SNA 449C. Образцы порошка массой ~ 3 мг помещали в тигель, проводили их нагрев от 25 до 900 °C со скоростью 10 К/мин. в среде азота.

В [1] показано, что при химической обработке покрытия Ni–P в растворе кислот происходит увеличение содержания фосфора и уменьшение содержания никеля, а также фиксируется значительное количество кислорода. Предполагается, что указанные изменения обусловлены образованием на поверхности тонкого слоя продуктов реакции, толщиной ~ 0,7 мкм, играющего важную роль в высокой светопоглощающей способности покрытия. Рентгенофазовый анализ ультрачерных покрытий Ni–P, проведенный в [3], показал, что мощный сигнал от покрытия Ni–P не позволяет установить фазовый состав тонкого слоя продуктов окисления. На рентгенограммах присутствует единственный широкий рефлекс с максимумом при 44,74 град. В настоящем исследовании для устранения сигнала от объема неокисленного покрытия Ni–P продукты окисления были отделены от подложки, собраны в виде черного порошка и изучены методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма такого порошка приведена на рис. 1а.



Рисунок 1 – Дифрактограммы от черного порошка без прогрева (а), а также после прогрева в вакууме при 300 °C (б), 500 °C (в) и 800 °C (г)

В области углов рассеяния 42 - 48 градусов наблюдается широкий рефлекс, который может относиться к линии Ni₂O₃ (200) или линии Ni (111). В то же время в диапазоне углов 30 - 35 градусов присутствует максимум-гало, наблюдаемое для аморфных материалов. Такое нехарактерное расположение более узкого рефлекса при больших углах рассеяния позволяет предположить присутствие в порошке двух фаз различного состава и дисперсности. По-видимому, рефлекс при 42 - 48 градусах обусловлен мелкодисперсными частицами исходного покрытия Ni–P, в то время как широкое гало при 30 - 35 градусах – рентгеноаморфными продуктами его окисления. Для проверки данной гипотезы было проведено рентгенофазовое исследование черного порошка прогретого при различных температурах для стимулирования структурных превращений и однозначного установления продуктов реакции. Температуры прогрева были выбраны на основании данных проведенного ДСК-исследования (рис. 2).

На термогравиметрической кривой (рис.2, кр. 2) видно, что на начальной стадии нагрева происходит значительное уменьшение массы порошка, составляющее 11,4 % по достижении температуры 450 °С. Однако из кривой дифференциальной термогравиметрии (рис. 2, кр. 3) следует, что процесс убыли массы практически заканчивается до 200 °С и, по-видимому, связан с удалением из порошка адсорбционной воды, что подтверждается эндотермическим пиком на кривой ДСК при 85 °С (рис. 2, кр. 1). Из кривой ДСК можно сделать вывод, что в исследуемом порошке не протекает фазовых превращений вплоть до 744,8 °C, при которых наблюдается острый экзотермический пик, по-видимому, связанный с кристаллизационными процессами, протекающими с аморфной составляющей порошка. Плавное изменение теплоемкости на всем участке кривой ДСК, начиная от 100 °С может быть обусловлено постепенным укрупнением кристаллитов имеющейся мелкокристаллической фазы. Для дальнейшего рентгенографического исследования были выбраны следующие температуры прогрева: 300 и 500 °С для изучения фазового состава мелкокристаллической составляющей и 800 °С – для структурных превращений аморфной составляющей порошка (время прогрева 30 мин).

На рентгенограммах порошка прогретого при 300 и 500 °C (рис. 1 б, в) фиксируется присутствие двух фаз фосфидов никеля Ni_5P_2 и $Ni_{12}P_5$, причем рефлексы от образца, прогретого при 500 °C несколько уже, что свидетельствует об укрупнении кристаллитов с ростом температуры. Соотношение элементов в обеих фазах мало отличается, и их брутто-формулы имеют следующий вид: $Ni_{2,5}P$ и $Ni_{2,4}P$. Прогрев при 800 °C наряду с сильным укрупнением кристаллитов фаз Ni_5P_2 и

 $Ni_{12}P_5$ сопровождается выделением кислородсодержащих фаз $Ni(PO_3)_2$ и $Ni_2P_2O_7$, до этого находившихся в аморфном состоянии.



Рисунок 2 – Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (1), термогравиметрии (2) и дифференциальной гравиметрии (3) черного порошка

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что в исходном покрытии Ni–P, содержащем 3 – 5 ат. % фосфора, присутствуют наноразмерные участки обогащенные фосфором, где его содержание достигает 28 – 29 ат. %. Однако эти области не формируют самостоятельные фазы фосфидов никеля, как предполагалось в [4], а сохраняют кубическую решетку никеля, являясь метастабильным твердым раствором замещения фосфора в никеле. Данные участки обладают повышенной химической стойкостью в растворах кислот и, растворяясь со значительно меньшей скоростью, накапливаются на поверхности покрытия в процессе его кислотного травления. Окисление данных частиц сопровождается формированием на их поверхности аморфных мета- и пирофосфатов никеля. Высокая дисперсность указанных частиц наряду с их высокой светопоглощающей способностью позволяют получать поверхности с экстремально низким коэффициентом отражения.

ЛИТЕРАТУРА

1. R.J.C. Brown, P.J. Brewer, M.J.T. Milton. The physical and chemical properties of electroless nickel-phosphorus alloys and low reflectance nickel-phosphorus black surfaces // J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. P. 2749–2754.

2. Патент 17348 РБ. МПК С 25Д 3/56. Способ получения ультрачерных пленок на основе сплава никель-фосфор /

Перевозников С.С., Цыбульская Л.С., Позняк С.К. и др. Опубл.30.08.2013г., БИ №4.

3. Wang Y.F., Fu W.G., Feng M., Cao X.W. Investigation of the structure and the physical properties of nickel-phosphorus ultra-black surfaces // Appl. Phys. A. 2008. Vol. 90. P. 549–553.

4. Randin J.-P. Hintermann H. E. Evidence of nickel phosphide Ni_2P in as-plated electroless nickel // J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science, 1968. Vol. 115, No 5. P. 480 – 484.

UDK 544.6

D.S. Kharitonov¹, PhD student, A. Wrzesinska², PhD student, M.A. Osipenko¹, Student I.M. Zharskii¹, PhD, Professor I.I. Kurilo¹, PhD, Docent, Head of Department. (¹BSTU, Minsk, email: kharitonov@belstu.by, kurilo@belstu.by; ²Lodz University of Technology, email:801106@edu.p.lodz.pl)

EFFECT OF SODIUM VANADATE ON CORROSION OF AA6063 ALUMINUM ALLOY IN ALKALINE MEDIA

The AA6xxx aluminum alloys being extensively used in building and chemical industries for producing roofing panels, chemical equipment, gas lines, gasoline tanks and heat exchangers due to their attractive physical properties such as high mechanical resistance, tensile strength and good formability values are prone to localized corrosion in the form of pitting or intergranular corrosion [1]. Active pitting corrosion of aluminum alloys results from the presence of intermetallic particles which are acting as local anodes or cathodes, leading to localized dissolution of aluminium matrix or selective dissolution of intermetallic particles [2].

One area of current research in the field of corrosion inhibitors is focused on oxoanions with general formula $Me^{n+}O_4^{(n-8)}$ which are similar to chromate anion CrO_4^{2-} . Molybdates, permanganates and tungstates are among the most promising inhibitors of such type [1]. Much attention as corrosion inhibitors for aluminum alloys was recently paid to vanadates (VO_4^{3-}) [2, 3]. This study aims to investigate the possibility and mechanism of corrosion inhibition of aluminum AA6063 alloy by vanadate aqueous species in alkaline solutions.

All corrosion tests were performed on a 2 mm thick AA6063–T6 samples with 2×2 cm surface size in 0.05 M sodium chloride alkaline so-

lutions (pH 10) with 0,003 mol/l of sodium orthovanadate. The initial pH value of solutions was corrected to pH 10 by Schott Titroline titration system with 0.1 M sodium hydroxide or nitric acid solutions.

At pH10 tetrahedrally coordinated monovanadate VO_3OH^{2-} and pyrovanadate $V_2O_7^{4-}$ ions are dominating species. Decreasing of pH due to local acidification in pitting areas of Al surface promotes polymerization and formation of hydrated monometavanadates $VO_2(OH)_2^-$ and polymetavanadate $V_3O_9^{3-}$ ions.

In alkaline sodium chloride solutions AA6063 alloy undergoes severe pitting corrosion due to aggressive hydroxide and chloride ions and presence of cathodic and anodic intermetallic particles in the structure.

Upon addition of 0.003 M vanadate in NaCl solutions OCP of AA6063 shifts in cathodic region to 30–40 mV after times on the order of hours. Polarization measurements indicated mixed anodic-cathodic type of inhibition. Corrosion current density in vanadate containing alkaline solutions decreases up to an average order of magnitude.

Electrochemical impedance spectroscopy measurements recorded for AA6063 alloy in alkaline solutions in the absence of vanadate inhibitor showed two capacitive loops due to the heterogeneity in the microstructure that leads to localized corrosion. In vanadate-containing solutions one capacitive loop and significant increase in surface's resistance proving corrosion inhibition was observed.

Mechanism of corrosion inhibition of AA6063 in alkaline solutions by vanadates likely includes both formation of a polymerized vanadate film on anodic cites and adsorption of vanadate ions on more noble cathodic cites, suppressing cathodic reduction reaction. The formation of a polymerized vanadate film is probably critical factor in corrosion inhibition mechanism.

REFERENCES

1. G.M. Scamans, N. Birbilis, R.G. Buchheit. Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance, and Testing. – New York: John Wiley & Sons, 2010. – P. 123–175.

2. Kharitonov, D.S. Corrosion inhibition of AA6063 alloy by vanadates in alkaline media / D.S. Kharitonov, I.I. Kurilo, A. Wrzesinska, I.M. Zharskii // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. – 2017. – Vol. 48. – P. 646–660.

3. Харитонов, Д.С. коррозионное поведение сплава АМЦ в щелочных средах в присутствии ортованадата натрия // Д.С. Харитонов, И.И. Курило, И.М. Жарский // Свиридовские чтения. – 2016. Вып. 12. С.117–128.

А.В. Скляренко Генеральный директор ООО «Сонис», г. Москва

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ГАЛЬВАНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Всё больше специалистов-гальванотехников приходит к пониманию того, что только на основе внедрения современных технологий возможно существенное повышение эффективности и, соответственно, конкурентоспособности химико-гальванических производств.

В своей деятельности ООО «СОНИС» постоянно отслеживает состояние и развитие технологий в области гальванотехники и обработки поверхности металлов во всех промышленно-развитых странах мира. Импортируя различные фирменные химические добавки и составы от лучших мировых производителей, ООО «СОНИС», тем самым, создаёт необходимые условия для технологической модернизации гальванических производств. Благодаря этому, в настоящее время предприятия фактически получили возможность применять в своей производственной практике те же продукты и технологии, которые используются самыми передовыми производителями мира.

Высокое качество поставляемых добавок для гальванических процессов и всесторонняя помощь цеховым технологам в освоении новых техпроцессов со стороны опытных специалистовконсультантов привели к тому, что уже сотни предприятий сделали свой выбор в пользу предлагаемых ООО «Сонис» технологий.

В течение 15 лет работы на рынке добавок и других препаратов для гальваники перед ООО «Сонис» стояла задача, при высоком качестве продукции, обеспечить доступные цены, сопоставимые с отечественными производителями, всестороннюю помощь цеховым технологам в освоении новых техпроцессов.

Использование современных технологий не только поднимает конкурентоспособность продукции предприятия, но и может дать экономический эффект.

Для процессов цинкования ООО «Сонис» предлагает блескообразующие добавки фирмы «Коламбия Кэмикал» – мирового лидера в разработке и производстве данных препаратов.

Для щелочного цинкования предлагается добавка «Колцинк», которая обладает рядом преимуществ перед аналогичными добавками: Отличная рассеивающая и кроющая способность – особенно эффективно применять для покрытия сложно профилированных деталей;

– Качественные высокоблестящие цинковые покрытия получаются в широком диапазоне: температур – от 8 до 52 °C, концентраций Zn+2 – от 5,5 до 26 г/л, и рабочих плотностей тока – от 0,5 до > 8,5 А/дм2 (без пригаров на выступающих частях);

– Исключительно высокая пластичность покрытий позволяет доводить их толщину до 30 мкм и более, покрытия устойчивы по отношению к механическим деформациям – к ударным нагрузкам, развальцовкам, изгибам и т.д.

– Превосходная устойчивость электролита к загрязнениям;

 Покрытия отлично поддаются хроматированию и другим видам обработки после цинкования, обладают превосходным блеском и не темнеют со временем – качество соответствует требованиям мировых стандартов;

– Возможно нанесение блестящих, качественных цинковых покрытий на чугун и трудно поддающиеся цинкованию стали – высокоуглеродистые, цементированные, термообработанные, ковкие и др.

– Также ООО «Сонис» предлагает добавки для хлорамонийного, калийхлоридного электролитов.

Основные достоинства процессов «Колсид» и «Колсид К 250»:

• Пластичные покрытия с зеркальным блеском получаются в широком диапазоне температур: от 18 °C до экстремально высоких температур – более 50 °C, точка помутнения электролита > 65 °C

• Высокоскоростной процесс может успешно вестись при повышенных плотностях тока – до 5,5 А/дм2 и выше, без пригаров на выступающих частях, с минимальным наводороживанием

• Входящее в состав добавок специальное веществопластификатор обеспечивает получение высокопластичных покрытий при значительных толщинах – до 25 мкм и выше без отшелушивания покрытия в местах его утолщений на выступающих частях деталей

• Электроосаждение сопровождается минимальным пенообразованием, что позволяет осуществлять как воздушное, так и механическое перемешивание раствора и регенерацию испаряющихся веществ; при малом пенообразовании уменьшается загрязнение деталей, благодаря чему повышается качество хроматирования и, соответственно, коррозионная стойкость покрытий

• Покрытия отлично поддаются хроматированию, обладают превосходным блеском во всём диапазоне плотностей тока – качество

покрытий соответствует стандартам передовых промышленно развитых стран

• Электролит устойчив к загрязнениям ванны железом!

Пассивация цинковых покрытий.

Так же, как и другие поставщики блескообразущих добавок, ООО «Сонис» располагает большим выбором хроматирующих и хромитирующих составов.

В настоящее время мы предлагаем современную композицию для получения на цинковых покрытиях хромитных плёнок со сверхвысокими защитными свойствами – «Перламутр».

При комнатной температуре на поверхности цинковых покрытий формируются не содержащие ионов Cr⁶⁺ толстые конверсионные плёнки, которые без всяких дополнительных обработок обеспечивают повышенные значения коррозионной стойкости – более 250 час до белой коррозии. Светлые, со слабой радужностью, плёнки придают цинковым покрытиям отличную декоративность

Также мы предлагаем композиции для шестивалентной и трехвалентной пассивации: радужная пассивация «Радуга 126» с пониженным содержанием щестивалентного хрома, голубая пассивация «Тривалент» и «Тривалент 120».

15 лет наша фирмы занимается внедрением процесса холодного чернения стали «Инста блэк 333» и приобрела в этом огромный опыт. В результате десятки предприятий работают с этим процессом.

Простым окунанием изделий в химически малоагрессивные растворы на их поверхности формируют чёрные химические конверсионные покрытия, которые по декоративности (глубоконасыщенный черный цвет) и коррозионной стойкости не уступают покрытиям, получаемым при горячем щелочном оксидировании. Легко реализуемая бестоковая технология – линии холодного чернения могут устанавливаться практически в любом месте, например, в металлообрабатывающем цехе, и потому часто рекомендуются тем, у кого нет гальваники.

В зависимости от марки стали, состояния поверхности и от того, применяют ли струйно-абразивную очистку поверхности или нет, число операций при холодном чернении и, соответственно, количество ванн в линии может колебаться от 5 до 9.

Конечной стадией ХЧ является пропитка в гидрофобизирующем пленкообразующем ингибированном составе для наполнения и консервации – антикорр «Е-Тек». Антикоры «Е-Тек» – широко используются предприятиями не только для холодного чернения, но и для защиты от коррозии «голого металла» при хранении деталей на складе и при межоперационном хранении, при наполнении фосфатных и прочих конверсионных покрытий.

ООО «Сонис» располагает целым спектром обезжиривающих составов для различных металлов, в том числе и низкотемпературных, каждое из которых подбиралось нами в связи с конкретными задачами предприятий, с которыми мы сотрудничаем

За последние годы успешно внедрены в практику отечественных предприятий процесс бесцианистого щелочного меднения «БЦМ» – прекрасная альтернатива цианистому и пирофосфатному меднению.

Предприятию не нужно приобретать никаких химикатов – все необходимые для электроосаждения вещества содержатся в трех фирменных жидких добавках. Медь поступает в электролит за счет растворения медных анодов. Корректировка очень проста - только одна жидкая расходуемая добавка. На подвесках и в барабанах медь можно осаждать непосредственно на сталь, медь, латунь, алюминий (после цинкатной обработки), цинковые сплавы (ЦАМ), химникель и др.

Технология блестящего никелирования «ЭПИ Никель 757».

Процесс предназначен для получения высокопластичных, неподверженных расслаиванию зеркально блестящих покрытий.

Благодаря использованию только одной корректирующей добавки исключаются отклонения в параметрах процесса, которые обычно имеют место в других процессах блестящего никелирования с использованием нескольких добавок. Уменьшается вероятность нарушения баланса между блескообразователями и другими добавками, вызванного ошибками оператора.

Для подготовки поверхности перед нанесением лакокрасочного покрытия ООО «Сонис» предлагает современный процесс фосфатирования «Фос-Преп 971 Т».

При фосфатировании продукты взаимодействия с металлом основы включаются в состав конверсионного слоя и почти не выделяются в виде шлама. Благодаря низкому шламообразованию растворы фосфатирования могут работать без замены до 6-ти лет.

В заключении хотелось бы сказать, что опытные специалистыконсультанты ООО «Сонис» готовы оказать и ежедневно оказывают всестороннюю помощь цеховым технологам в освоении новых техпроцессов.

Вся продукция имеет Сертификат Государственной Регистрации. ООО «Сонис» может бесплатно предоставить образцы препаратов для тестирования.

В.С. Нисс, Ю.Г. Алексеев, А.Э. Паршуто, А.Ю. Королёв, Е.В. Сорока БНТУ, г. Минск, Беларусь

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДА БИПОЛЯРНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ПОЛИРОВКИ ТИТАНА

На поверхности титана в обычных атмосферных условиях образуется прочная диэлектрическая окисная плёнка, затрудняющая химические и электрохимические реакции. Поэтому при химической, или электрохимической полировке титана в составе электролита обычно используется плавиковая кислота, легко растворяющая эту плёнку. Однако эта кислота является чрезвычайно опасной и химически агрессивной. Цель работы – возможность замены опасной в работе кислоты на какую-либо менее опасную и дешёвую соль этой же кислоты при условии применения метода биполярного импульсного полирования. Идея биполярного импульсного полирования состоит в том, что при одной полярности тока на поверхности металла образца происходит образование окисной плёнки, а при другой – растворение этой плёнки. Но, поскольку электрохимические реакции интенсивнее идут на острых выступах неровной поверхности образца, то со временем они сглаживаются и поверхность делается более гладкой. Происходит полировка.

В результате ряда экспериментов обнаружено, что в растворе фторида аммония (NH₄F), при использовании биполярного импульсного тока, возможен режим, при котором происходит полирование титана. В растворе фторида аммония, при положительном напряжении на образце из титана, электрический ток не протекает из-за образования на поверхности титана прочной диэлектрической плёнки оксида титана. При отрицательном напряжении происходит растворение диэлектрической плёнки и начинается растворение металла. На постоянном токе при любой полярности полировка не происходит. Для получения хорошего качества полировки необходим именно биполярный импульсный ток при соблюдении нескольких условий. Имеет значение длительность импульсов тока, длительность пауз между ними, плотность положительного и отрицательного импульса тока, температура и концентрация раствора. Кроме того, в старом растворе качество полировки постепенно падает.

Необходимые условия полирования титана следующие:

а) необходим насыщенный раствор NH_4F в дистиллированной воде в соотношении масс 1:1 (полное растворение происходит при температуре более 70 °C),

b) Температура раствора должна быть в районе 80 ± 5 °C,

с) Амплитуда напряжения положительного импульса 7 вольт,

d) Амплитуда напряжения отрицательного импульса 2 вольта,

е) Плотность тока положительного импульса в пределах $2\div 3 \text{ A/cm}^2$,

Использовались прямоугольные импульсы следующей формы: длительность положительного импульса 0,4 мс.; длительность паузы 0 вольт 0,4 мс.; длительность отрицательного импульса 0,4 мс.; длительность паузы 0 вольт 0,1 мс, (см. рис.1)



Рисунок 1 – Форма импульсов тока и осциллограмма реального процесса при плотности тока 2,2 А/см² (светлая линия) и Т_{ак} – 100мкс.

Наиболее существенное увеличение блеска поверхности образцов до 35% достигается при длительности бестоковой паузы Так = 400 мкс. и плотности тока Ia = $2,2 \text{ A/cm}^2$ (см. рис.1). Установлено, что постепенное увеличение длительности бестоковой паузы до 3500 мкс. приводит к резкому снижению блеска поверхности. Увеличение длительности токовых импульсов сверх определённого предела также приводит к постепенному ухудшению качества полировки, а в первую очередь это приводит к ухудшению равномерности полировки по площади образца. Уменьшение длительности токовых импульсов также приводит к некоторому ухудшению блеска поверхности, но нарушение равномерности полировки значительно меньше. Существует, однако, довольно чёткая граница по минимальной длительности токовых импульсов. При длительности токовых импульсов менее примерно $10 \div 20$ мкс. полировки вообще не происходит. По-видимому, это определяется скоростью электрохимических процессов. Необходимым условием полирования является заданная температура электролита. При отклонении температуры от оптимальных значений полирование прекращается, и поверхность вновь приобретает матовый оттенок.

Необходимо отметить, что в процессе обработки на поверхности титана образуется рыхлая, светло-фиолетовая оболочка из солей титана, которая со временем, по мере утолщения, начинает мешать процессу полирования (образуются пятна). Поэтому нельзя увеличивать время непрерывной обработки титана более 3÷4 минут. По истечении этого времени образец нужно извлекать и промывать от наслоений. Обычно времени в 2÷3 минуты достаточно для получения хорошего блеска на гладко обработанной поверхности титана (см. рис.2), но в случае необходимости обработку можно повторять.







Рисунок 2 – Фотографии отполированных деталей из титана.

Установлено, что при применении биполярного импульсного тока возможно полирование титана в простом однокомпонентном водном растворе фторида аммония. Ж. И. Михальцевич, инж. каф. Х,ТЭХПиМЭТ
И. В. Макарова, ассист. каф. Х,ТЭХПиМЭТ
А. А. Черник, зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ
БГТУ, г. Минск

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Электрохимическое полирование (ЭХП) применяют для подготовки поверхности изделии под нанесение гальванических покрытий, удаления заусенцев и округления острых кромок, удаление оксидных пленок, окалины небольшой толщины и дефектных покрытий, а также для очистки поверхности от органических и минеральных загрязнений [1]. Различают механическое, химическое и электрохимическое полирование. Достоинством электрохимического полирования является высокое качество и производительность. Перспективным методом ЭХП поверхностей металла является полирование в импульсном режиме. Преимущество применения импульсного режима электролиза состоит в наибольшей гибкости процесса, которая обусловлена появлением значительно большего количества независимых параметров, контролирующих процесс осаждения (импульсы и паузы, катодные и анодные плотности тока) по сравнению с электролизом без наложения пауз. Это расширяет возможности управления процессом и дает возможность получать покрытия с требуемыми свойствами. Достоинством ЭХП является возможность обработки деталей сложных конфигураций, достижения параметра шероховатости до 0,01 мкм, возможность полной автоматизации процесса [2].

Цель работы – исследование влияния полирования в импульсном режиме на коррозионные свойства нержавеющей стали.

В качестве объекта исследования была выбрана коррозионностойкая сталь 03X18H11. Полирование осуществляли в электролитах с мас. %: $H_3PO_4:H_2SO_4-50:50$, в качестве ингибиторов травления использовали №1 – молочная кислота; №2 – винная кислота; №3 – уротропин. Электрополированию в стационарном и импульсном режимах (время импульса 2 с, время паузы 1 с) подвергались плоские образцы размерами $30 \times 25 \times 2$ с исходной шероховатостью поверхности R_a 0,25–0,4 мкм, которая обеспечивалась шлифованием наждачной бумагой с размером зерна 28–40 мкм. Электролиз осуществляли при помощи источника питания Kraft Flex. Для предотвращения местного перегрева электролит перемешивался магнитной мешалкой. Параметшероховатости измерялись помощью профилографаpы с профилометра Абрис ПМ 7. Температура поддерживалась с помощью водяной бани БВ-04. Величину съема металла определяли гравиметрическим методом. Проверили склонность отполированных в оптимальных условиях образцов к питтинговой коррозии химическим и электрохимическим методами. Химический метод заключался в опускании образца в раствор, содержащий 3% NH₄Cl и 2% NH₄Fe(SO₄)₂ при $T=30^{\circ}C$ на один час, после чего фиксировали убыль массы и скорость коррозии. При определении склонности нержавеющей стали к питтинговой коррозии электрохимическим методом снимали АПК в патенциодинамическом режиме при скорости развертки 5 мВ/с.

Склонность к питтингообразованию, определенная на стали полированной в стационарном и импульсном режиме, представлена в табл. 1.

Таблица 1 – Изменения массы образцов после питтинговой коррозии	, отпо-
лированной нержавеющей стали 03Х18Н11 при времени электролиза	17 мин

Вид ингибитора	Δ m, γ/m ²	К, г/(м ² ·год)	Количество очагов коррозии	<i>Е</i> по, В			
Импульсный электролиз							
Винная кислота	1,54	92,72	2	0,84			
Уротропин	0,54	32,72	2	0,93			
Молочная кислота	1,36	81,81	2	0,84			
	Стаци	онарный электр	болиз				
Винная кислота	2,45	180,3	5	1,06			
Уротропин	2	89,36	2	1,55			
Молочная кислота	1,91	95,85	3	1,43			
Исходная поверхность							
—	1,91	96,72	3	—			

На рис. 1 представлена зависимость потенциала от времени выдерживания электрохимически полированной стали 03X18H11 в 3% растворе NaCl.



Согласно рис. 2 на исходном образце идет активное растворение и потенциал в течении часа не устанавливается постоянный. В отполированных образцах потенциал устанавливается постоянным в течение 600сек (10 минут). Склонность сплавов к питтинговой коррозии электрохимическим методом устанавливают по потенциалу питтингообразования, определенному с помощью поляризационных кривых рисунок 1.



Поверхность, отполированная в режиме стационарного электролиза в растворе с добавлением винной кислоты, в 2,5 раза больше подверглась питтинговой коррозии, чем в режиме импульсного электролиза.Рассчитанные по поляризационным кривым токи коррозии увеличиваются при увеличении времени электролиза и составили 0,20-0,73 нА/см².

Для оценки коррозионной стойкости полученных отполированных образцов снимали спектры импеданса в течение 15 мин после погружения образцов в 0,3% раствор NaCl. В таблице 2 представлены параметры эквивалентной схемы спектров импеданса. Постепенное увеличение радиуса импедансных спектров во времени свидетельствует о возрастании коррозионной стойкости отполированных образцов. На диаграммах Боде для фазового угла θ в области средних частот присутствует широкий пик, что свидетельствует о высокой стойкости стали. На диаграммах для модуля импеданса видно, что сопротивление переноса заряда всех исследуемых сталей (область низких частот) находится в диапазоне $4 \times 10^4 - 2 \times 10^6$ Ом/см².

Вид ингибитора	$R_s,$ OM/CM ²	$R_{l},$ OM/cm ²	$Y_{0}, \Phi/cm^2$	N_{l}	$R_2,$ Om/cm ²	$Y_{02}, \Phi/cm^2$	N_2
Винная кислота	6726	$4, 4 \cdot 10^5$	2,36·10 ⁻⁵	0,84	_	_	-
Молочная кислота	10	1,6·10 ⁵	2,2.10-5	0,9	$1,2.10^{5}$	1,2.10-5	0,96
Уротропин	11	1,44·10°	2,2.10-5	0,9	_	_	_
Исходная поверхность	2561	4,5·10 ⁴	2,56·10 ⁻⁵	0,85	4,05·10 ⁵	4,3·10 ⁻⁵	0,56

Таблица 2 – Параметры эквивалентной схемы для отполированных образцов, полученных из исследуемых электролитов при выдерживании в 3% NaCl

Таким образом, применение стационарного и импульсного электролиза приводит к модификации поверхности нержавеющей стали, уменьшается количество очагов питтинговой коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chandrasekar, M.S. Pulse and reverse plating – Conceptual, advantages and applications / M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam // Electrochimica Acta. – Vol. 53. – 2008. – P. 3313□3322.

2. Chi-Cheng, Lin Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature, and current density on surface roughness and morphology/ Lin Chi-Cheng, Hu Chi-Chang, Lee Tai-Chou // Surface and Coatings Technology, Vol. 204. – 2009. – P. 448 454.

УДК 621.793

Н.А. Харламова, ген. директор Н.Г. Дидковский, гл. инж. проектов (ООО «Гальваносервис», г. Санкт-Петербург) *Тел.: +7 (812) 325-00-81, +7 (931) 540-04-70 E-mail: galservice@bk.ru, www. galservice.ru 195009, Россия, Санкт-Петербург, улица Комсомола 1-3* **СОВРЕМЕННЫЕ ЭКОНОМИЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ**

Санкт-Петербургское предприятие «Гальваносервис» представляет на территории Таможенного союза современные экономичные технологии и технологические составы для всех распространенных гальванохимических технологических процессов.

Производитель технологических составов для нанесения покрытий Galvano mondo (Турция) осуществляет изготовление и поставки химической продукции более чем в 35 стран мира с 1970 года. Сайт компании Galvano mondo www.galvanomondo.com Официальный представитель на территории Таможенного союза ООО «Гальваносервис», группа компаний «Процесс».

Основные продукты для никелирования:

<u>Продукты серии NILUX (НИЛУКС, блестящее никелирование)</u> для получения зеркальных ярких никелевых покрытий. Высокая скорость процесса, стойкость к загрязнениям, хорошая адгезия к хрому.

<u>Продукты серии PERLA 1800 (ПЕРЛА 1800, сатиновое никели-</u> <u>рование)</u> для получения долговечного сатинового эффекта. Могут быть получены толстослойные слои сатинового никеля.

<u>Продукты серии NIBLACK 1600 (НИБЛЭК 1600)</u> для получения стабильных черных никелевых покрытий для оборудования, мебели, бытовой техники и т.д. Легко контролируется, надежный и устойчивый процесс.

<u>Продукты серии NICHEM 1500 (НИХЕМ 1500)</u> для стабильного процесса химического никелирования. Все виды химического никелирования, от низкого до высокого содержания фосфора, от мягкого до твердого покрытия. Уникальная коррозионная стойкость, однородная толщина и твердость



Фото 1 – Деталь с покрытием блестящее никелирование

Основные продукты для цинкования:

<u>Продукты серии ZINCOSTAR Z (ЦИНКОСТАР Ц цианистое</u> <u>цинкование)</u> для получения цинковых покрытий на сложных деталях. <u>Продукты серии ZINCOSTAR (ЦИНКОСТАР 3000 кислое цин-</u> <u>кование)</u> для получения зеркальных ярких цинковых покрытий, легко управляется, низкий расход химикатов <u>Продукты серии INVICTA 210 (ИНВИСТА 210 щелочное безцианистое цинкование)</u> для получения зеркальных ярких цинковых покрытий. Подходит для цинкования на подвесках и в барабанах. Не содержит сильных блескообразователей, легко управляется. Использует уникальную систему присадок, которая может быть полностью проанализирована.

Основные продукты для пассивации цинковых покрытий (бесцветная, голубая, черная радужная пассивация без шестивалентного хрома):

<u>Продукты серии FREEBLUE 3500 (ФРИБЛЮ 3500 – голубая</u> <u>пассивация без шестивалентного хрома)</u> для пассивации цинковых покрытий и покрытий цинк/никель с коррозионной стойкостью до 175 часов. Обеспечивает ясный голубой цвет. Экономичная пассивация с длительным сроком службы



Фото 2 – Детали с цинковым покрытием (бесцветная, голубая, черная пассивация)

<u>Продукты серии FREEPASS 3500 (ФРИПАС 3500 – радужная</u> <u>пассивация без шестивалентного хрома)</u> для пассивации цинковых покрытий с высокой коррозионной стойкостью. Рабочая температура 40⁰C

Основные продукты для покрытия сплавами цинк-никель, цинк-железо:

<u>Продукты</u> серии ZINCALLOY Ni 3700 (ЦИНКАЛЛОЙ Ni 3700, <u>покрытие сплавом цинк-никель</u>) для реализации усовершенствованного щелочного процесса нанесения сплава цинк-никель, спроектированного для сложных деталей. Высокопроизводительный процесс с хорошим выходом по току.

<u>Продукты</u> серии ZINKALLOY 3900 Fe (ЦИНКАЛЛОЙ Fe 3900 покрытие сплавом цинк-железо) для реализации высокоэффективного щелочного процесса нанесения сплава цинк-железо. Осажденный сплав имеет имеет постоянную скорость введения железа 0,4-0,8% и может быть легко пассивирован. Возможна бесцветная пассивация покрытия цинк-железо. Технология нанесения электрофоретических покрытий и технологические составы для их нанесения – уникальные продукты для производств стран Таможенного союза. Базовые продукты для нанесения электрофоретических покрытий:

<u>Продукты серии MONDOCLEAR (MOHДOКЛИР)</u> для получения электрофоретического покрытия нового поколения с созданием прочной защитной отделки на латуни, алюминии, никеле, цинковых сплавах, стали. Покрытие представляет собой модифицированный полиуретан и может быть окрашено. При нанесении покрытия достижимые параметры до 1000 часов в камере солевого тумана. Электрофоретическая природа покрытий позволяет получить надежное сцепление и получить различные цвета и формы.



Фото 3 – Детали с электрофоретическим покрытием

<u>Продукты серии MONDOCOLOR (МОНДОКОЛОР)</u> для получения окрашенного электрофоретического покрытия. Покрытие имеет высокую стойкость к ультрафиолету, стабильные параметры, легко управляется. Основные цвета в ассортименте: желтый, золотой, латунный, медный, черный, стальной, бронзовый, красный, розовый, голубой, зеленый. Возможна разработка цвета под требования заказчика.

Г. Вейсага, магистрант; В.Г. Матыс, канд. хим. наук; В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук БГТУ г. Минск

КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЦИНКЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ВАНАДАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРОВ

Для повышения защитных свойств гальванически оцинкованной стали ее подвергают химической обработке, в результате которой на поверхности цинка формируются конверсионные покрытия. Эти покрытия защищают поверхность как за счет ее блокирования нерастворимой оксидно-солевой пленкой, так и вследствие электрохимического адсорбционного механизма пассивации. Традиционно для пассивации используют растворы на основе хроматов, которые позволяют получать наиболее коррозионностойкие конверсионные покрытия придающие поверхности декоративный вид. Однако хроматы экологически чрезвычайно опасны, в связи с чем актуальными являются задачи поиска альтернативных соединений и разработки на их основе растворов пассивации цинковых покрытий. Одними из таких соединений являются молибдаты, в частности молибдат натрия. Но молибдатные конверсионные покрытия на цинке значительно уступают по защитной способности хроматным конверсионным покрытиям. Известно, что ванадаты являются эффективными ингибиторами коррозии сталей, кроме того ванадаты также использовались для пассивации гальванического цинка [1,2]. Растворы для получения ванадатных конверсионных покрытий содержат кроме ванадата, фторид-ионы, как активаторы поверхности, и гексацианоферрат (III) калия, ускоряющий формирование конверсионного покрытия.

В данной работе изучались защитные свойства конверсионных покрытий, полученных из ванадатных, молибдатных растворов и их смесей. Ванадатный раствор (ВР) пассивации имел состав 0,03 М $NH_4VO_3 + 13$ мМ NaF + 8 мМ $K_3[Fe(CN)_6]$. Молибдатный раствор содержал только Na_2MoO_4 . Кислотность всех растворов пассивации доводилась до рН 3 с помощью концентрированного раствора H_3PO_4 . Защитные свойства покрытий исследовались методом капли, электрохимическим методом и весовым методом после испытаний в камере солевого тумана. Значения времени (τ) до появления сплошного черного пятна, характеризующие пористость покрытия, представлены на рис. 1 для разных растворов пассивации и времени пассивации 4 и



0.3 M

Рисунок 2 – Весовой показатель

коррозии после испытаний в камере

солевого тумана.

0.2

0.0

BP

6 мин. В ванадатном растворе (ВР) пассивации защитные свойства значительно ниже, чем в молибдатном (0,3 M Na₂MoO₄), а в смешанном растворе с 0,3 M Na₂MoO₄ имеют промежуточное значение.

Аналогичный характер изменения защитных свойств покрытия отмечался ПО татам определения скорости коррозии цинка весовым дом после испытаний в камере солевого тумана (рис. 2). Наискорость коррозии большая отмечалась образцов с для конверсионными покрытиями, полученными В ванадатном растворе, а наименьшая – с крытиями в чистом ванадатном растворе. В случае версионных покрытий, ченных в смешанном растворе, скорость коррозии имела

межуточное значение. Причем с увеличением содержания молибдата натрия в смешанном растворе скорость коррозии уменьшалась.

BP+0.3 M BP+0.4 M

Na₂MoO₄ Na₂MoO₄ Na₂MoO₄

Поляризационные кривые исследованных электродов в 3% NaCl представлены на рис. 3. Можно отметить на анодных ветвях кривых нечетко выраженный максимум тока при потенциалах около -1,25 В (нхсэ), который можно приписать реакции образования оксида цинка на восстановленной поверхности цинка после катодной поляризации до -1,3 В [3].

Также на анодной ветви поляризационных кривых покрытий, полученных в ВР, можно выделить достаточно четкие максимумы тока в области потенциалов от –1,2 до –1,05 В, которые можно связать с процессом окисления соединений ванадия, предварительно восстановленных при катодной поляризации. Согласно литературным данным при таких потенциалах возможны редокс-процессы с участием соединений V(II) и V(III) [4].

Раствор	$t_{\text{пас}}$, МИН	$E_{\rm стац},{\rm MB}$	E_{Zn} , мВ						
חח	4	-975	—						
DP	6	-962	-967						
0,3 M	4	-974	-888						
Na ₂ MoO ₄	6	-984	-902						
BP+0,3 M	4	-977	-921						
Na ₂ MoO ₄	6	-964	-906						
BP+0,4 M	4	-1004	-948						
Na_2MoO_4	6	-988	-941						

Таблица 1 – Стационарные потенциалы и потенциалы начала растворения цинка B 3% NaCl



6 мин; 1 мВ/с.

В

чистом датном растворе такие максимумы тока отсутствуют. Начало растворения цинка для образцов пас-

сивирован-

ных в чистом ВР отмечается при заметно более отрицательном потенциале, чем для образцов пассивированных в растворах с Na_2MoO_4 (рис. 3, табл. 1). Молибдат ингибирует анодную реакцию растворения цинка. Эти результаты коррелируют с результатами, полученными методом капли и весовым методом.

Таким образом, изучение защитных свойств конверсионных покрытий на цинке, полученных в ванадатных, молибдатных растворах пассивации и в смешанных растворах показало:

- защитные свойства конверсионных покрытий, полученных в ВР заметно ниже, чем покрытий, полученных в молибдатном растворе, а в смешанных растворах пассивации защитные свойства имеют промежуточное значение;

– эффект ванадата и молибдата на защитные свойства конверсионных покрытий в смешанном растворе носит аддитивный характер. Синергизмвданнойсистеменепроявляется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akulich N.E., Zharskii I.M., Ivanova N.P. A study of conversion coatings on vanadium/galvanic zinc // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. T. 53, № 3. C. 503–510.

2. Zou Z. идр. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates // Journal of Alloys and Compounds. 2011. T. 509, № 2. C. 503–507.

3. Flitt H.J., Schweinsberg D.P. Synthesis , matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // Corrosion Science. Elsevier Ltd, 2010. T. 52, $N_{\rm D}$ 6. C. 1905–1914.

4. Liu B. идр. The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method // Electrochimica Acta. ElsevierLtd, 2012. T. 76. C. 262–269.

УДК 621.793

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, г. Минск

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ni-Co-W-C ИЗ НЕВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ-РАСПЛАВОВ

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП), представляющие собой матрицу металла или сплава (твердого раствора) металлов, в которой распределены дисперсные и/или ультрадисперсные частицы неметаллической фазы, традиционно получаются из электролитов-суспензий, в которых металлические компоненты осаждаемого покрытия присутствуют в виде катионов, а неметаллические – в виде взвешенных микро- и субмикрочастиц [1]. Ранее показана возможность осаждения КЭП Ni-W-C из неводных (апротонных) электролитов-расплавов на основе карбамида, дисперсная фаза которых, состоящая из частиц углерода, не седиментирована в электролите, а образуется insitu. В настоящей работе исследован процесс осаждения КЭП на основе данной системы с варьированием состава матрицы электрохимического сплава.

Осаждение покрытий Ni-Co-W-C проводили из электролитов системы карбамид – NiCl₂ – CoCl₂ – Na₂WO₄ с концентрацией компонентов (мас. %): 10; 2,5; 5, соответственно. Температуру электролита варьировали в интервале 385–410 К; плотность тока (мA/см²) изменяли в интервале 5–25 (иногда до 35).

Увеличение плотности тока от 5 мА/см² до 25 мА/см² при осаждении композиционных электрохимических покрытий никелькобальт-вольфрам приводит как к увеличению скорости осаждения, так и изменению морфологии поверхности КЭП (рис. 1).



Рисунок 1 – Морфология поверхности покрытий Ni-Co-W-C. Температура электролита 385 К. Плотность тока, мA/см²: а – 5; б – 10; в – 25

Поверхность покрытий имеет явно выраженный дендритный микрорельеф. В отличие от покрытий, осаждаемых из водных электролитов, дендриты покрытий Ni-Co-W-C имеют гетерогенное строение и состоят из зерен (глобул) с размерами 0,1–0,5 мкм.

Микроструктура поверхности дендритов на поверхности покрытий зависит от плотности тока (рис. 2). Увеличение плотности тока (от 5 мA/см²) сопровождается увеличением числа дендритов и изменением их формы. При плотности тока в диапазоне 10–25 мA/см² дендриты представляют собой агломераты, состоящие из нескольких глобул, среди которых присутствуют частицы иной фазы (рис. 2).



Рисунок 2 – Морфология поверхности покрытий Ni-Co-W-C. Температура электролита 400 К. Плотность тока, мA/см²: а – 5; б – 10; в, г – 25

При плотности тока в диапазоне 10–25 мА/см² дендриты представляют собой агломераты, состоящие из нескольких глобул, среди которых присутствуют частицы иной фазы (рис. 2, б-г), состоящие преимущественно из углерода (рис. 2, г, табл. 1).

Микроструктуру КЭП выявляли травлением в растворе «царской водки», разбавленном до 50 об. %. Воздействие травителя на поверхность КЭП приводит к изменению его цвета с серого на черный, то есть растворение металлической матрицы сопровождается образованием на поверхности КЭП пленки углерода.

цион	ционном электрохими ческом покрытии ти-со-то-с									
Элемент	С	Co	Ni	W						
C ₁	_	21,26	78,23	0,51						
C_2	_	22,59	76,49	0,92						
C ₃	80,65	4,35	13,65	1,34						

Таблица 1 – Распределение концентрации элементов (С, мас. %)* в композиционном электрохимическом покрытии Ni-Co-W-C

*по данным рентгенофлуоресцентного анализа

При более длительном воздействии травителя растворение прослоек сопровождается разрушением пленок углерода (рис. 3).



Рисунок 3 – Микроструктура покрытий Ni-Co-W-C. Температура электролита 400 К, плотность тока 5 мА/см². Длительность травления, мин: а – 1; б – 2; в – 3; г – 5





Рисунок 4 –Дифрактограмма покрытий Ni-Co-W-C. Температура электролита 395 К. Плотность тока, мA/см²: а – 5; б – 30

б

По данным рентгенофазоувеличение анализа, вого плотности тока при осаждении КЭП Ni-Co-W-C от 5 до 30 MA/cm^2 не приводит к изменению фазового КЭП. Дифрактограммы состава указывают на присутствие двух фаз изоморфных с несколько отличными значениями межплоскостных расстояний, относительное содержание которых изпри увеличении меняется плотности тока электролиза, о чем свидетельствуют также изменения параметра кристаллографической ячейки, коррелирующие с изменением микротвердости покрытий (табл. 2 и 3, соответственно).

Таблица 2 – Влияние плотности тока на микротвердость покрытий никель-кобальт-вольфрам-углерод. Температура электролита 395 К

Плотность тока, мА/см ²	5	8	12	18	23	30	35
Микротвердость*, ГПа	3,6	4,3	6,7	7,9	8,4	7,1	6,8

Таблица 3 – Влияние плотности тока на параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора на основе никеля. Температура электролита 395 К.

	mepary	su strem	pomia	070 111			
Плотность тока, MA/cm^2	5	8	12	18	23	30	35
Параметр решетки, Å	3,5218	3,5206	3,5198	3,5193	3,5189	3,5177	3,5171

После отжига при температурах 675, 775 К отмечается гомогенизация микроструктуры КЭП Ni-Co-W-C. При 675 К изменение микроструктуры покрытия Ni-Co-W-C, осажденного при плотности тока 8 мA/см², отмечается после 4 ч отжига и не завершается после 24 ч отжига (рис. 5, а, б), для КЭП, осажденного при 18 мA/см², изменение микроструктуры отмечается после 6 ч отжига. Увеличение температуры отжига покрытия Ni-Co-W-C, осажденного при плотности тока 8 мA/см², до 775 К приводит к изменению микроструктуры уже после 1 ч отжига, а после 4 ч отжига в нем формируется зеренная структура с размерами зерен 10–20 мкм (рис. 5, д, е), а для КЭП, осажденного при 18 мA/см² – к гомогенизации его микроструктуры ры после 4 ч отжига (рис. 4, ж, з).



Рисунок 5 – Изменение микроструктуры покрытий Ni-Co-W-C после отжига. Плотность тока, мА/см²: а, б, д, е – 8; в, г, ж, з – 18. Температура отжига, К: а, б, в, г – 675; д, е, ж, з – 775. Длительность отжига, ч: а, е, з – 4; в – 6; б, д, ж – 1; г – 24

Эти изменения микроструктуры не сопровождаются заметным изменением параметра кристаллографической ячейки, но (для покрытий, осажденных при плотности тока 8 мА/см²) приводят к существенному возрастанию микротвердости (табл. 4).

Таблица 4 – Влияние длительности отжига на микротвердость покрытий Ni-Co-W-C. Температура отжига 575 К. Плотность тока 8 мA/см²

		una			UIIIU		ona u			
Длительность отжига, ч	0	1	2	4	6	8	12	16	20	24
Микротвердость*, ГПа	4,2	4,1	4,2	4,2	4,4	4,7	5,3	6,1	6,4	6,9

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
M. Szociński¹, Dr., K. Darowicki², Prof. Dr. (GUT, Gdansk, Poland, ¹<u>michal.szocinski@pg.edu.pl</u>, ² kazimierz.darowicki@pg.edu.pl)

COMBINATION OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY AND ATOMIC FORCE MICROSCOPY FOR CHARACTERIZATION OF ORGANIC COATINGS

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a recognized and widely applied technique used for investigation and characterization of organic anticorrosion coatings for many decades [1]. Apart from a number of benefits, such as non-destructive character, sensitivity to resistivecapacitive changes of the system under investigation or possibility of field measurements, in its classical approach EIS possesses also some drawbacks including averaging character of measurements, typically pertaining to the investigated area of cm² order. However, there are certain cases when the information about local coating behaviour is of interest, for example in electronic industry for evaluation of conformal coatings condition on printed boards or when identification of degradation onset site is crucial. These tasks call for a measurement technique, which provides insight into local electrical properties of coating, thus overcoming averaging shortage of the classical EIS.

To solve this problem the authors propose an approach based on the atomic force microscopy (AFM) technique operating in a contact mode. That methodology had been applied by Shao et al. to investigate polycrys-talline ZnO [2], but it had not been implemented in the field of coatings. Either dc bias voltage or ac voltage perturbation signal is applied between conductive AFM probe and metallic substrate covered with the organic coating under investigation. In this way not only topographical images but also local electrical characteristics are acquired. The latter include local dc current maps, local impedance maps of the investigated area and/or local impedance spectra collected at the region of interest.

The authors have successfully applied this approach as a complementary technique with respect to the classical electrochemical impedance spectroscopy. It allowed obtaining additional information about local performance of organic coatings in such types of research as: identification of organic coating degradation onset [3], assessment of durability of conformal coatings in electronics [4], monitoring of protective mechanism transition in zinc-rich coatings [5] and many more.



Figure 1 – Example of AFM topographical image (a) and corresponding local dc current map (b) of epoxy conformal coating on electronic printed board after six-year service [4]. Higher values of local current detected in the scratches help to decide if the damage is through-the-coating defect.

REFERENCES

1. Journal Paper: Mansfeld F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings // J. Appl. Electrochem. – 1995. – V. 25, iss. 3. – P. 187-202.

2. Journal Paper: Shao R., Kalinin S. V., Bonnell D. A. Local impedance imaging and spectroscopy of polycrystalline ZnO using contact atomic force microscopy // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 82, iss. 12. – P. 1869-1871.

3. Journal Paper: Szociński M., Darowicki K., Schaefer K. Identification and localization of organic coating degradation onset by impedance imaging // Polym. Degrad. Stabil. – 2010. – V. 95, iss. 6. – P. 960-964.

4. Journal Paper: Szociński M. AFM-assisted investigation of conformal coatings in electronics // Anti-Corros. Method. M. -2016. - V. 63, iss. 4. - P. 289-294.

5. Journal Paper: Szociński M., Darowicki K. Performance of zincrich coatings evaluated using AFM-based electrical properties imaging // Prog. Org. Coat. – 2016. – V. 96. – P. 58-64.

A. Miszczyk¹, Dr., K. Darowicki², Prof. Dr. GUT, Gdansk, Poland, ¹ andrzej.miszczyk@pg.edu.pl, ² kazimierz.darowicki@pg.edu.pl

EVALUATION OF ORGANIC COATING SYSTEMS FOR CORROSION PROTECTION OF INDUSTRIAL EQUIPMENT USING IMPEDANCE SPECTROSCOPY

The high economic impact of corrosioncan be reduced by enhanced corrosion management and prevention based on appropriate means. This applies in particular to the protection of structures with organic protective coatings. Steel is subject to corrosion that reduces its service life and leads to destruction in most severe cases. The application of paints to metallic objects for corrosion control has been known for a long time and is nowadays the most popular technology of metal protection. Paint coatings provide the most widely used industrial corrosion protection but proper operation of industrial devices in harsh corrosive environments requires the application of coating systems characterized by very good anticorrosion performance.However, which coating is the best? There are many manufacturers and protective systems on the market and usually each manufacturer claims that his system is the best. How to choose the best indeed?

Short-term test methods in cabinets do not reflect the specific industrial conditions [1]. Natural methods of exposure are long-lasting [1, 2]. We propose a simple method of eliminating the disadvantages of both methods using impedance spectroscopy and pull-of test [3]. This approach utilizes the ability to detect microscopic degradation symptoms after a short-term exposure in the natural desired industrial environment.

There are essentially three important mechanisms by which organic coatings systems protect against corrosion:

- barrier mechanism – consists in blocking up diffusion of corrosive agents, like water and oxygen, and corrosion stimulants like Cl^{-} , $SO_{4}^{2^{-}}$,

- adhesional mechanism – as long as adhesion of the basecoat to the metal surface is unchanged no corrosion can take place under coating,

- electrochemical mechanism – is generally connected with the presence of active anticorrosive pigments, which are added to the basecoat of the system. At present, the role of this mechanism is reduced. Due to the toxic and carcinogenic properties, highly effective pigments can no longer be used for corrosion protection. Hence, the first two mechanisms will be taken into account.

An evaluation of these mechanisms has been conducted as a way to evaluate and choose the best systems in specific corrosive industrial environments. This has been proven in the conditions of a mining and processing company at the division of copper ore enrichment. Coating systems samples of various manufacturers were exposed to natural conditions of flotation and ore enrichment facility for half a year. After this period the samples were tested by means of impedance spectroscopy to obtain coating resistance [4, 5] (Fig. 1) (the barrier properties) and measurements of adhesion using pull-off method (the adhesional mechanism).



Figure 1 – Equivalent circuit used to fit the impedance spectra obtained after a half year of exposure in harsh environment of flotation and ore enrichment facility. R_t – coating resistance, CPE - Constant Phase Element describing capacitive properties of the coating, R_s – resistance of electrolyte.

Two basic aspects of coating protection: the barrier and adhesive mechanisms are characterized by these means. The results obtained are plotted in Fig. 2. Based on this Figure, it is possible to designate a group of the best, medium and the worst coatings under the circumstances of exposure.High coating resistance (barrier) and high adhesion strength characterized the best systems.

High-performance coatings must meet specific performance requirements as well as environmental regulations. Recently, constantly increasing requirements about the anti-corrosion coatings combined with cost and environmental awareness make the need for smart coating selection for corrosion protection of industrial equipment and structures.

A new approach to select protective systems for heavy, specific industrial environments has been proposed. To achieve this aim it uses evaluation of barrier and adhesional aspects of coating protection after short natural exposure.



Figure 2 –Evaluation of protective properties of coatings samples on the basis of the resistance and adhesion of the coating to the substrate. Top coatings – the biggest ellipse.

REFERENCES

1. Journal Paper: Jacques L.F.E. Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings // Prog. Polym. Sci. – 2000. – V. 25, – P. 1337–1362.

2. Journal Paper: Roselli S.N., Romagnoli R., Deyá C., The anticorrosion performance of water-borne paints in long term tests // Prog.Org. Coat. – 2017 - V. 109, iss. 8 – P. 172-178.

3. Standard: EN ISO 4624:2016 Paints and varnishes -- Pull-off test for adhesion.

4. Journal Paper: Miszczyk A., Darowicki K. Multivariate analysis of impedance data obtained for coating systems of varying thickness applied on steel // Prog. Org. Coat. – 2014. – V. 77, – iss. 12, – P. 2000-2006.

5. Journal Paper: Miszczyk A., Darowicki K. Determination of time dependence of coated metal electrical and electrochemical parameters during exposure using principal component analysis // Prog. Org. Coat. – 2014. - V.77 - iss. 12, -P. 2000-2006.

 <u>S. Karpushenkov</u>¹, M. Serdechnova², M. Mohedano³, L. Karpushenkava¹, C. Blawert², M. Zheludkevich²
 1. Belarusian State University, Faculty of Chemistry, 4, Nezavisimosti avenue, 220030, Minsk, Belarus
 2. Magnesium Innovation Center, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Max-Plank-Straβe 1, 21502 Geesthacht, Germany
 3. Departamento de Ciencia de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad

Complutense, 28040 Madrid, Spain

SYNTHESIS OF ACTIVE PROTECTIVE PEO-LDH COATINGSON AA2024 ALLOY

Recently, layered double hydroxides (LDHs) have been extensively investigated as environmentally friendly nanocontainers useful for active anticorrosion protection of metallic substrates. They are promising to be used replace chromates, whicht are banned in many industries because of a high toxicity. Being loaded with corrosion inhibitors, LDHs act as "smart" nanocontainers: the release of corrosion inhibitor and the formation of protective layer happen only when defects occur and corrosion starts [1]. One of the problem, which takes place when LDHs are directly grown on the surface of bare metal, is their fragility. In order to overcome this disadvantage, it was suggested recently to grow LDH [2-3] on the PEO (plasma electrolytic oxidation) treated surfaces in order to combine barrier protection provided by PEO layer with self-healing protection, provided by LDHs.

PEO is an environmentally friendly technique, based on anodizing process, leading to the formation of ceramic-like coatings under highvoltage discharges. Being hard and well-adherent to the substrate, PEO layers improve both corrosion and wear resistance of the material. Unfortunately, the electrical discharges and high stresses in the layer create discharge channels, pores from gas inclusions and cracks in the coating [4].

Direct synthesis of LDH structures on the surface and inside pores of PEO treated aluminum alloy and their loading with corrosion inhibitors opens a lot of new opportunities to increase the active protection of alloys and allows to keep the protective properties of PEO for longer time.

Synthesis of active protective PEO-LDH coatings on the surface AA2024 and their loading with corrosion inhibitor was carried out in 3 steps: synthesis of PEO coatings; synthesis of Zn-Al-LDH-NO₃ structures on the and in pores of PEO coating; and inhibitor intercalation [2].

The PEO processing of AA2024 alloy was conducted at constant voltage using four different sets of conditions (350 V, 400 V, 450 V, 500 V) and three different times 5, 15 and 30 min. A pulsed DC power supply with a pulse ratio of 1 to 9 ms (t_{on} : t_{off}) was used. Silicate-phosphate based electrolyte (9 g L⁻¹ Na₂SiO₃, 2 g L⁻¹ NaOH and 11 g L⁻¹ Na₂H₂P₂O₇) was used in this work [3]. Depending on the oxidation time and the voltage value, the coating thickness was from 1 to 13 µm. Prior to the PEO processing, specimens were etched in NaOH solution (20 wt. %), rinsed in deionized water, desmutted in HNO₃ solution (65 wt.%), rinsed in deionized water again and, finally, dried under air conditions.

For direct synthesis of Zn-Al-LDH-NO₃ structures on the surface and inside pores of PEO covered aluminum alloy using zinc nitrate and ammonium nitrate were dissolved in deionized water (pH of solution was adjusted to 6.5 by slow adding of 1 % ammonia under continuous stirring). The specimens were immersed in the solution at 95 ^oC for 30 minutes under continuous stirring then rinsed in deionized water and dried in air at a room temperature (product of this treatment is called PEO-LDH-NO₃).

The inhibitor loading was performed as a result of anion exchange reaction between the nitrate from LDH galleries (prepared on the surface of PEO coating) and vanadate from $0.1M \text{ NaVO}_3$ solution (the reaction was carried out for 30 min at 50 °C, pH adjustment to 8.4 using 1M NaOH solution). The product of anionic-exchange reaction between PEO-LDHNO₃ structure and NaVO₃ solution is called PEO-LDH-VO_x (in frame of this work). After the anion exchange reaction, the specimens were rinsed with deionized water and dried in air at room temperature as well.



Figure 1– SEM micrographs of PEO sample (a) and PEO sample with LDH-NO₃ (b).

Fig. 1 shows plan view SEM micrographs of as prepared PEO (15 min 400 V) and PEO-LDH-NO₃ specimens. The PEO sample (**Fig. 1a**) shows the typical surface morphology of plasma electrolytic oxidation layers with pores and cracks at the discharge channel sites, due to the thermal stresses and gas evolution through the molten oxide material during the PEO process, respectively. Synthesis of LDH-NO₃ on the PEO coated AA2024 specimen leads to the coverage of the surface with a layer of flake-like microstructures (**Fig. 1b**).

The typical LDH flakes with size of about $1-2 \mu m$ can be clearly observed for PEO formed under 350 and 400 V. However, for higher voltages there is a significant decrease of the density of LDH flakes.

Schematically, Zn-Al LDH synthesis is based on the following chemical reactions:

 $Al_2O_3 + 3H_2O + 2OH \rightarrow 2Al(OH)_4$ (1)

 $\operatorname{Zn}^{2+} + \operatorname{OH}^{-} \rightarrow \operatorname{Zn}(\operatorname{OH})^{+}$

 $Zn(OH)^{+} + Al(OH)_{4}^{-} + NO_{3}^{-} + H_{2}O \rightarrow LDH-NO_{3}$ (3)

(2)

The LDH growth strongly depends on the dissolution of Al_2O_3 both from the bulk of the PEO coating (α -Al_2O_3 + amorphous Al_2O_3 in frame of this work) and/or amorphous Al_2O_3 from PEO layer.

The XRD patterns of the PEO specimens treated at different voltages show that PEO coatings formed under 350 V and 400 V have very strong peaks of Al from the substrate, a halo at low angle (related to amorphous phase) and gamma alumina peaks (**Fig. 2a**).



Figure 2 – XRD patterns of PEO coated AA2024 at different voltages (350 V-500 V) (a) and covered with LDH and inhibitor intercalation (LDH-VOx) (b).

For coatings formed at 450 V and 500 V alpha alumina peaks can be detected as well (**Fig. 2a**). This mixture of α -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ is more stable and let it difficult to release Al(OH)₄⁻ anions to form LDH flakes. As it can be seen from **Fig. 2b**, on respective XRD patterns at lower voltages (350 V and 400 V) well-defined peaks at 9.64° and 19.34° are detected and corresponds to the characteristic (003) and (006) reflections of LDHs. After the anion exchange reaction with vanadate, a shift can be observed in those peaks corresponding to the increase of intergallery distance and successful formation of LDH-VO_x.

Scanning vibrating electrode technique (SVET) was used in order to study the self-healing effect and validate the improvement of corrosion protection provided by formed PEO coatings with LDH post-treatment. In a SVET system, vibrating tip (with diameter about 20 μ m and amplitude of vibration about 30 μ m) scans at 100 μ m from the surface and detects anodic and cathodic corrosion currents in artificial micro-scale defects.



Figure 3 – Photomicrographs and SVET maps of PEO (a), PEO-LDH-NO₃ (b) and PEO-LDH-VO_x (c) after 2 h, 10 h and 24 h of immersion in 0.05 M NaCl

Fig. 3a shows that corrosion activities appeared not only at the places of artificial defects, but also at the other places, since PEO layer contains a lot of pores and defect. From **Fig. 3b** it is evident, that for sample PEO-LDH-NO₃ the detected activities are already significantly lower and detectable only after 24 hours of immersion. Sample PEO-LDHVO_x (**Fig. 3c**) shows the best corrosion behavior and almost no detectable corrosion during the time of immersion.

As a summary of this work, LDH-based sealing post-treatment for PEO covered AA2024 is reported. The amount of LDH flakes on the surface of PEO layers, decreased for higher voltages treatments. Formed LDHs were further loaded with corrosion inhibitor (vanadate) and tested for self-healing anti-corrosion properties. The obtained results clearly demonstrate that LDH functions as "smart" nanocontainers when loaded with anti-corrosion inhibitors and enhance the corrosion protection behavior.

REFERENCE

- 1. J. Tedim, et al. / J. Mater. Chem., 21 (2011) 15464–15470.
- 2. M. Mohedano, et al. / Materials & Design, 120 (2017) 36-46.
- 3. M. Serdechnova, et al. / J. Electrochem. Soc., 164 (2017) 36-45.
- 4. A.L. Yerokhin, et al. / Surf. Coat. Technol., 122 (1999) 73–93.

V. Yaskelchyk¹, PhD student; A. Taleb^{2, 3}, Prof.; I. Zharskiy¹, Prof.; A. Chernik¹, Prof. ¹ Department of chemistry, electrochemical production technology and electronic materials Belarusian State Technological University 13a Sverdlova Str.220006 MinskBelarus, ²PSL Research University, Chimie ParisTech - CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005, Paris, France ³ Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75231 - Paris France, <u>Abdelhafed.taleb@upmc.fr</u>.

NEW DESIGN OF NANODIAMOND AND POLY PYRROLE NANOCOMPOSITE COATING FOR ANTI-CORROSION APPLICATIONS

Materials in aggressive environment are usually subjected to degradations, whose severity level depends on the properties of both materials and the mediums with which they are in contact. Usually these degradations are of electrochemical and/or mechanical natures and induce materials weight loss [1]. Furthermore, other material properties could be weakened by these degradations, such as the mechanical properties [2]. Corrosion, through electrochemical dissolution is one of the processes, which induces materials degradation and limit their sustainability and usefulness.

Different approaches were developed to limit the corrosion deleterious effect, among which the anticorrosion coating is the most popular. Among, these coatings, those based on nanocomposites improve considerably the material properties in terms of performances and lifespan [3]. For a given material and its surface properties in terms of roughness and wetting behavior, adequate coating must be used to optimize its anticorrosion efficiency.

In the present work, some results are reported regarding the use of nanocomposite coating based on nanodiamont and polypyrrole, as efficient anticorrosion coating for steel. The properties of prepared coating were characterized by different methods, such as DLS, FEGSEM, profilemeter and electrochemical measurements. A plotted Tafel curves show clearly that the anticorrosion efficiency of prepared coatings depends on both the metal surface properties and the coating properties in terms of structure, composition and design.

REFERENCES

1. Taleb A., Stafiej J., Badiali J.P. Numerical simulation of crystallographic corrosion: particle production and surface roughness // J. Phys. Chem. C. -2007. – V. 111. – P. 9086. 2. Cairns J., Plizzari G., Yingang D. mechanical properties of corrosion-dameged reinforcement // ACI materials journal. – 2005. – V. 102, iss. 4. – P. 256-264.

3. Ashassi-Sorkhabi H., Bagher R., Rezaei-Moghadam B., Corrosion protection properties of PPy-ND Composite coating : Sonoelectrochemical synthesis and design of experiment // Journal of Materials engineering and performance. -2016

УДК 621.357

Д.В. Лавыш ОАО «Белкард»; ГрГУ им. Я.Купалы, г. Гродно Н.Г. Валько, доц., канд. физ.-мат. наук ГрГУ им. Я.Купалы, г. Гродно А.В. Касперович, доц., канд. техн. наук, зав.кафедрой полимерных композиционных материалов БГТУ, г. Минск

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ZnNi, ОСАЖДЕННЫХ В ПОЛЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Защитные гальванические покрытия ZnNiиспользуются в противокоррозионной практике для изоляции металла от агрессивной среды. Чтобы обеспечить хорошую защиту от коррозиипокрытие должно иметь хорошую адгезию с основным металлом и равномерно распределяться по поверхности.

В работе приведены результаты исследования влияния режимов осаждения и состава электролитов на коррозионную стойкость покрытий ZnNi, широко используемых в промышленности в качестве защитных слоев. Актуальность работы связана с необходимостью разработки новых методов формирования покрытий ZnNi С требуемыми эксплуатационными свойствами, в том числе при воздействии ионизирующего излучения. В связи с этим, целью работы являлось установление закономерностей влияния рентгеновского излучения, действующего на электрохимическую систему в процессе осаждения покрытий из различных по кислотности электролитов, на защитные свойства покрытий, а также их зависимостей от режимов осаждения. Исследовались покрытия, осажденные из кислого (PH=3), слабокислого (PH=4) и нейтрального (PH=7) электролитов на низкоуглеродистую сталь 08кп при плотностях катодного тока 2 А/дм² и температуре термостатирования 22°С.

В процессе осаждения осуществлялось облучение раствора рентгеновскими излучением. Источником рентгеновского излучения служила установка УРС 1.0 при напряжении на трубке 50 кВ и токе 15 мА, использовался с Мо - анод. Коррозионные испытания проводились методом переменного погружения в электролит согласно ГОСТ 9.308 [1]. Исследования проводились на автоматизированной установке для изучения коррозионной стойкости покрытий на основе шагового двигателя.

В таблице 1 приведены некоторые характеристики покрытий, осажденных при плотности катодного 2 А/дм² в поле рентгеновского излучения (необл.) и контрольных (обл.)

рН электролита	Условия получения	Выход по току %	Толщина мкм	Рассеивающая способность РС, %
3	необл.	93	33	39
	обл.	98	31	41
7	необл.	96	28	47
	обл.	98	30	55
4	необл.	96	18	9
	обл.	98	15	13

Таблица 1.

Данные таблицы указывают на то, что использование рентгеновского излучения в процессе формирования ZnNi покрытий из кислого, слабокислого и нейтрального электролитов приводит к увеличению выхода по току и скорости осаждения сплава, что обусловлено интенсификацией диффузии, вследствие радиолиза электролитов под облучением [2]. При этом, для покрытий, сформированных из слабокислого электролита в условиях облучения, наблюдается увеличение толщины, а для покрытий из кислого и нейтрального электролитов в силу большей дисперсности металлических зерен, напротив, наблюдается некоторое уменьшение толщины осадка. Видно, что воздействие на электрохимическую систему ионизирующего излучения приводит к повышению рассеивающей способности всех электролитов, обусловленное повышением их эффективной электропроводности и снижением газонаполнения. Увеличение рассеивающей способности под облучением позволяет осаждать покрытия с равномерно распределенным металлом по поверхности [3].

Анализ результатов коррозионной стойкости покрытий, осажденных при воздействии рентгеновского излучения и без (рисунок 1) показал, что облучение электролита в процессе формирования покрытий способствует осаждению слоев с повышенными защитными коррозионными свойствами.



Рисунок 1 – Время появления красной коррозии для различных электролитов

Так, время появления первых очагов красной коррозии у облученных покрытий, осажденных из нейтрального электролита составляет 120 ч., а у контрольных – 72 ч. Аналогичная картина наблюдается для покрытий, осажденных из кислого и слабокислого электролитов. Рост коррозионной стойкости покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения, связан с увеличением сплошности покрытий вследствие увеличения рассеивающей способности электролитов под облучением, которое обусловлено радиационно-химическими превращениями во всем объеме электролита под облучением.

Таким образом, при исследовании покрытий ZnNi на коррозионную стойкость методом погружения их в 3 % p-p NaCl было установлено, что действие рентгеновского излучения в процессе электроосаждения ZnNi сплавов способствует формированию слоев с повышенными антикоррозионными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 9.908-86. Покрытия гальванические. Определение коррозионной стойкости покрытий

2. Valko, N. // Известия Вузов. Физика.-Т.57.-№12 С.87.

3. Покрытия гальванические. Определение рассеивающей способности электролитов при получении покрытий: ГОСТ 9.309-86. Введ. 21.01.86. Минск. М.В. Ситкевич, д-р техн. наук; И.А. Булойчик, науч. сотр. БНТУ, г. Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ТВЧ НА СВОЙСТВА ЦИНКОВЫХ ДИФФУЗИОННЫХ СЛОЕВ ФОРМИРУЕМЫХ ПОСЛЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО НАНЕСЕННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Для ряда деталей и конструкционных элементов металлоконструкций перспективным является формирование диффузионного слоя при помощи дополнительной обработки уже нанесенного на детали цинкового покрытия. Формирование диффузионного слоя позволяет повысить прочность сцепления защитного покрытия с основой, а так же улучшить антикоррозионную защиту за счет преимущественного формирования наиболее коррозионностойких фаз по сечению диффузионного слоя. Известен ряд способов, включающих дополнительную обработку уже нанесенного из расплава либо газотермически напыленного цинкового покрытия с использованием печного нагрева [1, 2]. Результатом такого типа обработки является формирование интерметаллидных соединений на основе цинка типа FeZn7, обеспечивающую повышенную пластичность покрытия и стойкость в атмосферных условиях в присутствии SO2 в сравнении с цинковыми покрытиями, полученными из расплава без дополнительной термической обработки [3].

Реализация принципа воздействия при помощи токов высокой частоты (ТВЧ) на уже нанесенное цинковое покрытие позволяет сократить энергетические и временные затраты на обработку ряда изделий металлоконструкций, представленных трубами либо профилями большой площади.

При дополнительной термической обработке покрытий, полученных из расплавов, следует подвергать покрытия, полученные из расплавов чистого цинка, либо при легировании расплава цинка алюминием, в количестве, не превышающем 10 % масс [3]. На рисунке 1 приведена кинетика изменения структурных составляющих цинкового покрытия, полученного в расплаве цинка с добавкой 0.12 % масс. Алюминия после дополнительной термической обработки в индукторе в интервале температур от 400 до 650 °C.

Из рисунка видно, что с повышением температуры отжига до 550 °С интенсивно растет слой б фазы и уменьшается интенсивность

роста ζ фазы. Толщина слоя Γ фазы минимально возрастает до значений порядка 5 мкм при температурах свыше 600 °С. На основании данных [3], получить однородную структуру диффузионного слоя с преимущественно развитой δ фазой по сечению диффузионного слоя возможно только для расплавов цинка с содержанием 0,12 % масс алюминия.



Рисунок 1 – Кинетика изменеия структурных составляющих цинкового покрытия, полученного в расплаве цинка с 0,12 % масс. алюминия после термической обработки в индукторе.

В случае дополнительной термической обработки горячецинковых покрытий с содержанием 0,04 % масс алюминия, либо без добавок лигатур во внешней зоне диффузионного слоя в исследуемом интервале температур дополнительной термической обработки происходит формирование ζ фазы (либо отдельных кристаллов δ фазы), имеющей столбчатую структуру и отличающейся повышенной хрупкостью.

Не смотря на то, что первоначальный слой цинкового покрытия на стали может быть получен с применением широкого спектра существующих технологий, включающих: цинкование в расплавах, электролитическое цинкование, газотермическое напыление цинка, цинкование с использованием обмазок, следует отметить, что особенностью индукционной обработки предварительно нанесенных цинковых покрытий является повышенное испарение цинка и окисление обрабатываемой поверхности при обработке покрытий малой толщины (менее 20 мкм.) [4]. Ряд проведенных экспериментов по индукционной обработке предварительно нанесенных обмазок на основе цинкового порошка выявил сильное окисление обрабатываемой поверхности связанное, по-видимому, с повышенным термическим воздействием индукционного поля на отдельно расположенные частицы цинкового порошка в обмазке (рисунок 2).



Рисунок 2 – Состояние поверхности образцов с нанесенными обмазками на основе цинкового порошка, после дополнительной обработки в индукторе при 600 °C; а – Цинкование, б – цинк-азотирование; в – цинк-борирование

Следующей особенностью применения индукционного цинкования для термической обработки предварительно нанесенных цинковых покрытий является активация роста Г-фазы при нагреве индуктором свыше 600 °С. На рисунке 3 приведены микроструктуры цинковых диффузионных слоев с сильно развитой Г-фазой. Данная фаза содержит максимальное количество железа из всех возможных фаз, формируемых согласно диаграмме состояния Fe-Zn, и является очень хрупкой, что приводит к скалыванию покрытия при его эксплуатации.



Рисунок 3 – Сравнение термически обработанных горячецинковых покрытий при 550 °С в течение 3 сек. (А) и 90 сек. (В)[5]

Таким образом, реализация принципа термической обработки в индукторах предварительно нанесенных цинковых покрытий пред-

ставляет ряд преимуществ, связанных с повышением эксплуатационных свойств за счет формирования интерметаллидных соединений по всему сечению цинкового покрытия, а также является актуальной альтернативой существующим процессам печного отжига антикоррозионных цинковых покрытий. В свою очередь, применение данного способа связано с рядом технологических особенностей, связанных с активным испарением цинка в условиях воздействия электромагнитного поля, которые следует учитывать при выборе режимов термической обработки покрытий и способа предварительного формирования покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Bandyopadhyay, [et all]. Corrosion behavior of galvannealed steel sheet // Surface and Coating Technology, 2006, № 200, P. 4312-4319

2. Исследование влияния термообработки на свойства цинковых покрытий, полученных способом активированной электродуговой металлизации // Проблемы недропользования: сборник научных трудов международного форума-конкурса молодых ученых, 2011 г. / Санкт-Петербургский горный институт имени Г.В. Плеханова. -Санкт-Петербург, 2011. - С. 32-34.

3. Проскуркин, Е.В. Горбунов Н.С. Диффузионные цинковые покрытия. – Москва: Металлургия, 1972. – 248 с.

4. Industrial Solutions for Inductive Heating of Steels [Electronic resource] / ed. Emile Haye. – Master's thesis, 2013. – Mode of access:http://ltu.diva-

portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1020341&dswid=-9663. Date of access: 05.10.2017.

5. Augusto César Lacerda de Oliveira, [et all]. A novel iron enrichment isothermal kinetic model proposal for galvanneal coatings // Journal of materials and Research Technology, 2013, № 2, P. 117-124. В.М. Константинов, д-р техн. наук; А.А. Конон главный технолог завода горячего цинкования ГП «Конус»; И.А. Булойчик, науч. сотр. БНТУ, г. Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАНН РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Повышение качества, в частности, коррозионной стойкости горячецинковых диффузионных слоев является важной научнопроизводственной задачей, результатом решения которой должно стать снижение затрат на восстановление и ремонт, а также экономия сталей и энергоресурсов.

Посредством дополнительного легирования расплава цинка, можно влиять на характер формирования диффузионных слоев, повышая тем самым эксплуатационные свойства покрытий такого типа [1]. В настоящее время, наибольшее распространение получили следующие системы легирования ванн горячего цинкования: Zn-Pb, Zn-Al, Zn-Al-Mg, и Zn-Fe. Варьируя количество вводимого в состав ванны цинкования легирующего элемента можно влиять на защитные свойства цинкового интерметаллидного диффузионного слоя. Слои, сформированные из ванн горячего цинкования, дополнительно легированные рядом элементов, изменяют характер коррозионного взаимодействия с коррозионно-активной средой, формируя на поверхности изделия более плотные защитные пленки в сравнении с цинковыми слоями, полученными из ванн, содержащих "чистый" цинк.

На ГП «Конус» используется технология легирования расплава цинка Ni, Al, Sn, Bi и Pb. Поставщиком данной технологии является немецкая компания «Herwig GmbH». Указанные легирующие элементы улучшают характеристики расплава цинка, в частности, замедляют скорость диффузии на сталях с содержанием Si в интервале 0,05-0,15%, уменьшают степень окисления расплава, увеличивают текучесть. Содержание Ni находиться в интервале 0,045-0,055 % масс. Данный интервал характеризуется эффективностью использования, экономической целесообразностью и отсутствием интерметаллидных цинк-никелевых соединений на поверхности покрытия. Содержание Al также имеет очень узкий интервал 0,002-0,006 % масс. Алюминий придает поверхности покрытия блеск и уменьшает скорость окисления расплава цинка. Висмут вводиться в расплав цинка в горячем цинковании для увеличения текучести расплава. Его содержание ограничивается 0,1 % масс. Свинец вводиться в расплав цинка с целью увеличения текучести расплава, для улучшения технологических свойств расплава (перемешивание) и как барьер для защиты донной части ванны. Содержание свинца в расплаве цинка составляет 0,5-0,7 % масс.

Особый интерес для использования в качестве лигатуры ванн в горячем цинковании представляет олово [2, 3]. Анализ известных данных свидетельствует, что оптимальное содержание олова находится в интервале от 0,1 до 0,15 % масс. На рисунке 1а представлены поляризационные кривые Тафеля, построенные при оценке коррозионной стойкости горячецинкового диффузионного слоя, полученного из расплава цинка, дополнительно легированного оловом в различной концентрации. На основании полученных результатов, установлено, что коррозионная стойкость диффузионных слоев, полученных из расплавов, дополнительно легированных оловом выше в сравнении с диффузионными слоями, полученными из расплава цинка без добавления олова. Самая низкая скорость коррозии характерна для диффузионных слоев, полученных из расплава цинка дополнительно легированных 0,1 % масс. Sn. Характер поляризационных кривых Тафеля для диффузионных слоев, дополнительно легированных оловом в количестве 0.1 и 0.2 % масс. свидетельствует о наличии отчетливого анодного пика при потенциале в 1,25 В, после которого идет незначительное падение плотности электрического тока. Следует отметить, что характер анодных поляризационных кривых зависит от потенциала поляризации и характеризуется процессами перехода от активных зон к пассивным, которые, в свою очередь, включают образование пленок способных адсорбироваться на поверхности дальнейшее электрода И предотвращать его коррозионное разрушение, в результате чего происходит падение плотности тока после пиковых значений. Более того, поляризационные кривые характерные для диффузионных слоев без добавки олова и с добавлением более 0.3 % масс. олова указывают на формирование трех различных участков в анодной части поляризационных кривых Тафеля. Первый участок характеризует зону активного растворения, на котором плотность тока повышается с увеличением потенциала. Следующая зона характеризуется постепенным ростом плотности тока при увеличении потенциала. В третьей зоне наблюдается резкое повышение плотности тока с увеличением потенциала. В таблице 1 представлены обобщенные данные электрохимического анализа: данные для анодного участка кривой (b_a), данные для катодного участка кривой (b_c), потенциал коррозии (E_{co(rr)}), плотности токов коррозии

 (I_{corr}) и скорости коррозии (мм/год) для электродов из низкоуглеродистой стали, стали с горячецинковым покрытием и электродов с горячецинковым покрытием, дополнительно легированным оловом в различной концентрации. Испытания проводили с использованием 3.5 % раствора NaCl при 25 °C. На рисунке 16 представлены поляризационные кривые Тафеля, характеризующие коррозионную стойкость диффузионных слоев, полученных из расплава цинка без добавления олова, а также из расплавов цинка дополнительно легированного 0.1 % масс. олова и 0.2 % масс. алюминия. На основании полученных данных, минимальные ток коррозии и скорость коррозии характерны для электрода с диффузионным слоем, нанесенным из расплава, дополнительно легированного оловом [4].



Рисунок 1 – (а) Потенциодинамические поляризационные кривые, характеризующие влияние дополнительного легирования расплава цинка оловом; (б) Сравнение потенциодинамических поляризационных кривых, характеризующих коррозионное поведение стали, оцинкованной в расплаве цинка без дополнительного легирования, в расплаве цинка дополнительно легированном 0.2 % масс. алюминия и в расплаве цинка дополнительно легированном 0.1 % масс. олова. Цинкование проводили при температуре 460 °C.

В течение времени выдержки 40с. Построение потенциодинамических кривых производили после выдержки образцов в 3.5 % растворе NaCl [3].

% легирую-	$\mathbf{E} = (\mathbf{V})$	I _{corr}	$P_{0}ax^{2}$	ba	b _c	C _{rate}
щего элемента	$\mathbf{E}_{co(rr)}(\mathbf{V})$	(Acm^{-2})	R _p szcm	$(Vdec^{-1})$	$(Vdec^{-1})$	(ммг ⁻¹)
Без легирования	- 1.32	1.727E-05	2171	0.21	0.15	1.02
+ 0.2 Al	- 1.28	8.88E-06	3751	0.16	0.15	0.54
0.1	- 1.25	4.27E-07	5.316E+04	0.114	0.097	0.03
0.2	- 1.1782	1.686E-06	1.594E+04	0.116	0.133	0.10
0.3	- 1.3153	1.259E-05	0.2603E+04	0.184	0.128	0.74
0.5	- 1.3074	1.146E-05	0.3042E+04	0.186	0.141	0.68

Таблица 1 – Данные электрохимического анализа для горячецинковых покрытий [4]

Анализ данных таблицы 1 свидетельствует, что для значений $E_{co(rr)}$ отсутствует какая-либо закономерность, в то время, как для параметров токов коррозии и скорости коррозии отчетливо наблюдается падение значений, характерное для электродов с диффузионными слоями, дополнительно легированными оловом в сравнении с диффузионными слоями, полученными из чистого расплава цинка. Самая низкая скорость коррозии характерна для стали с горячецинковым покрытием, полученным из расплава цинка с содержанием 0.1 % масс. олова. Повышение коррозионной стойкости можно объяснить более компактным строением слоев, полученных из расплава цинка, дополнительно легированного оловом, а также формированием интерметалидов типа Fe-Sn.

Существенное значение на коррозионное поведение слоя оказывает фазовый состав продуктов коррозии (рис. 2). Результаты анализа свидетельствуют, что для диффузионных слоев, сформированных в расплаве цинка, дополнительно легированном оловом в количестве 0.1 % масс., характерны следующие продукты коррозии: $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ (Симонколлеит), $ZnCl_2$ и ($Sn_3O_2(Cl_4)_4$)₂, которые покрывают диффузионный слой и препятствуют его дальнейшему разрушению [4].



Рисунок 2 – Данные рентгеновского анализа продуктов коррозии цинкового диффузионного слоя, дополнительно легированного оловом 0.1 % масс. Выдержка в камере соляного тумана в течение 700 часов [4]

Таким образом, дополнительное комплексное легирование расплава цинка рядом легирующих элементов позволяет наряду с повышением эксплуатационных свойств формируемого горячецинкового покрытия (коррозионная стойкость, прочность сцепления с основой, снижение дефектности слоя и формирование более мелкозернистых фаз), решать ряд технологических задач, связанных с особенностями цинкования легированных кремнием сталей, за счет контроля активности взаимодействия расплава цинка с насыщаемой поверхностью. Дополнительный защитный эффект от легирования проявляется при формирования в поверхностной зоне легированного диффузионного слоя защитных пленок продуктов коррозии, являющихся более устойчивыми к коррозионному воздействию окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Знаменский Ю.П. Цинкование погружением [Электронный pecypc] /PDFfile, 2012. Режим доступа: http://www.twirpx.com/file/2088821/Дата доступа: 23.10.2017.

2. Kania, H. and Liberski, P. (2012) Synergistic Influence of Al, Ni, Bi and Sn Addition to a Zinc Bath upon Growth Kinetics and the Structure of Coatings. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 35, Article ID: 012004. http://dx.doi.org/10.1088/1757-899x/35/1/012004

3. Katofiris, N. and Papadimitriou, G. (1996) Effect of the Sn Addition Was Investigated. Surface and Coatings Technology, 78, 185-195.

4. Improvement the Corrosion Resistance for the Galvanized Steel by Adding Sn / Z. Abdel Hamid [et al.] // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. -2016, N_{2} 6. -P. 58-71.

УДК 539.8:669.01

<u>Н.В. Мальцева</u>¹, В.А. Головин^{1,2}, Е.Н. Грибов^{1,2} ¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН), 630090, Россия, г. Новосибирск, Новосибирская обл., пр. Академика Лаврентьева, д. 5. ² Новосибирский Государственный университет (НГУ), 630090, Россия г. Новосибирск, Новосибирская обл., ул. Пирогова, д. 2

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОАТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Решение энергетических проблем может быть достигнуто с помощью разработки альтернативных источников энергии и эффективных систем ее хранения. В качестве источников энергии широкое применение получили топливные элементы (ТЭ), а в качестве систем хранения – суперконденсаторы (СК). В качестве электродов для ТЭ и СК широко используется углеродные материалы (УМ) с развитой системой пор.

В настоящее время, многие компании видят целесообразным использование ТЭ в качестве замены двигателя внутреннего сгорания

в автомобилях. Основной проблемой ТЭ является низкая стабильность Pt/C катализаторов, входящих в их состав. Быстрая деградация катализаторов вызвана агрессивными условиями в ТЭ, которые возникают из-за одновременного присутствия кислорода (воздуха) и водорода в анодном отделении, при запуске и/или остановке двигателя, при этом значение потенциала на катоде может возрастать до 1.5 В [1]. При таком потенциале происходит электрохимическое окисление УМ, что приводит к снижению срока службы ТЭ. Поэтому исследование стабильности УМ для Pt катализаторов является необходимым условием для дальнейшего улучшения ТЭ. В случае использования УМ как электрода суперконденсатора, одним из главных требований является его высокое значение удельной емкости. В настоящее время были достигнуты значения емкости 100-200 Ф/г в водном электролите на электродах с активированным углем [2]. Это соответствует удельной энергии 20-40 Вт*ч/кг при напряжении 1.2 В, что ниже, чем удельная энергия для аккумуляторов. Таким образом, актуальной задачей является увеличение емкостных свойств УМ.

В данной работе было исследовано влияние поверхностной концентрации кислорода на удельную емкость и стабильность УМ. В ходе работы была приготовлена серия образцов на основе высокоповерхностной сажи KetjenBlackDJ 600 ЕС (КВ) путем модификации в U-образном реакторе при температуре 600°С в потоке воздуха (скорость потока – 1 мл/с). Образцы обозначены: КВ-10, КВ-20, КВ-30, где цифра указывает время модификации в минутах. Данные о пористой структуре и поверхностном составе синтезированных образцов были получены с помощью низкотемпературной адсорбции азота и РФЭС – анализа (см. табл. 1).

Образец	С,	О,	S _{уд.} ,	V _{микропор} ,	V _{nop} ,	D _{пор} ,
	атм %.	атм %.	M^2/Γ	см ³ /г	cm^3/Γ	HM
KB	95.8	4.2	1420	0	2.58	7.3
KB-10	93.3	6.7	1610	0.04	4.15	10
KB-20	91.5	8.5	1280	0.04	3.06	9.5
KB-30	90.0	10.0	1070	0.02	2.08	7.8

Таблица 1 – Данные о поверхностном составе и пористой структуре для синтезированных образцов.

Для определения удельной емкости полученных образцов использовали электрохимические методы: циклическую вольтамперометрию (ЦВА) со скоростью развертки 0.05 В/с и гальваностатический тест (ГТ) при токе зарядки 2 А/г. Электрохимические измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке в растворе фонового электролита при T=25°C. В качестве рабочего электрода использовали стеклоуглеродный стержень. Электродом сравнения служил обратимый водородный электрод, противоэлектродом – платиновая фольга. Для расчета значений удельной емкости использовали формулы 1 (ЦВА) и 2 (ГТ).

$$C_{\rm иHT.} = \frac{\oint i_{\rm ИЗМ.} dE}{2\Delta E \omega m},\tag{1}$$

где С_{инт}. - интегральная емкость, рассчитанная из ЦВА кривой (Φ/Γ); i_{изм}. – измеряемый в ходе эксперимента ток (A); m – масса углерода; ΔE и ω – диапазон циклирования и скорость развертки, в нашем случае 1.2 В и 0.05 В/с, соответственно.

$$C = I_0 \frac{\int E dt}{m \int E dE},\tag{2}$$

где С – электрохимическая емкость (Φ/Γ); I₀ – ток зарядки (A); Е – изменение потенциала (B); m – масса углерода.

Для определения стабильности УМ использовали протокол, предложенный в работе [3]. Рабочий электрод поляризовали сигналом треугольной формы в диапазоне 1.0–1.5 В отн. ОВЭ со скоростью развертки 0.5 В/с при 25°С. Запись кривых ЦВА проводили после определенного количества циклов. Стабильность образца определяли по изменению эффективного сопротивления, который рассчитывали по формуле 3 [4]:

$$R = \frac{\Delta E - 0.028}{i_a - i_\kappa},\tag{3}$$

где R - эффективное сопротивление образца (Ом), ΔE , i_a и i_{κ} – разница между катодным и анодным потенциалами на ЦВА (В), анодный и катодный токи (А), соответствующие хинон/гидрохинонным переходам (ХГХ).

В ходе работы было исследовано влияние времени модификации УМ на его удельную поверхность, поверхностный состав и удельную емкость. Как видно из табл. 1 при увеличении времени модификации значения S_{yg} . и V_{nop} . растут, достигают максимума и далее падают. Такое поведение можно объяснить следующим образом. На начальном этапе модификации окисление идет по всей доступной поверхности УМ - рост S_{yg} . и V_{nop} . Дальнейшая модификация приводит к тому, что углеродная стенка для части мезопор исчезает вследствие окисления УМ, и данные мезопоры разрушаются – уменьшение S_{yg} и

V_{пор}. Согласно данным РФЭС-анализа при увеличении времени модификации увеличивается количество поверхностного кислорода, что в свою очередь хорошо согласуется с данными ЦВА, которые наглядно демонстрируют и увеличение удельной емкости при увеличении времени модификации.

На рис. 1 представлены графики зависимости изменения удельной емкости образцов в ходе «Старт/Стоп» циклирования. На первом этапе циклирования наблюдается увеличение удельной емкости образцов. Данное повышение связано с ростом псевдоемкости, из-за увеличения концентрации ХГХ групп, и с ростом двойнослойной емкости, из-за увеличения поверхности образца. При дальнейшем циклировании емкость достигает максимума и не изменяется в течение некоторого времени. Это можно объяснить протеканием 2 параллельных процессов: разрушения поверхности (падение емкости) и повышение концентрации ХГХ групп (рост псевдоемкости). Дальнейшее падение емкости связано с полным окислением УМ. В ходе работы было показано, что значения удельной емкости, полученные с помощью ЦВА, хорошо коррелируют со значениями ГТ. К тому же, электрохимическое циклирование потенциала позволяет повысить емкость УМ более чем в 2 раза, чего не удалось достигнуть газофазным окислением образца в реакторе.



Рисунок 1 – Зависимость удельной емкости образцов КВ, модифицированных кислородом от номера цикла при «Старт-стоп» циклировании, полученная из кривых ЦВА (а) и из кривых ГТ (б), емкость рассчитана по формулам 1 и 2 соответственно.

На рис. 2 продемонстрировано изменение эффективного сопротивления при циклировании образцов. При увеличении времени модификации наблюдается более быстрый рост сопротивления, что согласно [4] связано с более ранним началом разрушения образца.





Таким образом, в работе было показано, что газофазная модификация УМ кислородом приводит к незначительному увеличению удельной емкости и существенному снижению стабильности. Однако в работе было найдено, что электрохимическое циклирование потенциалов от 1 до 1.5 В отн. ОВЭ приводит к увеличению емкости УМ более чем в 2 раза, что является перспективным методом для повышения удельной емкости материалов суперконденсаторов.

> Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО в рамках проекта № 0303-2015-0007.

ЛИТЕРАТУРА

1. Young A.P., Stamper J., Gyenge E. // Journal of electrochemical society 2009 vol. 156, p. 913 .

2. Fernández J.A., Morishita T., Toyoda M., Inagaki M., Stoeckli F., Centeno T.A. // J. Power Sources, 2008, vol. 175, p. 675.

3. Ohma, A., Shinohara, K., Iiyama, A., Yoshida, T., Daimaru, A. // ECS Trans. 2011. vol. 41, p. 775.

4. Gribov, E.N., Maltseva, N.V., Golovin, V.A., Okunev, A.G. //Int. J. Hydrogen Energy, 2016, vol. 41, p. 18207.

ЛИОФИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Высокодисперсные углеродные материалы широко используются при создании химических источников тока (ХИТ) и суперконденсаторов (СК). Они применяются как основа для электродных масс, так и в качестве электропроводящей добавки к другим компонентам ХИТ и СК. Помимо хорошей электропроводности и низкой себестоимости данный тип материалов обладает большой удельной площадью поверхности. [3]

Для создания развитой поверхности применяют различные способы диспергирования и методики активации. В конечном результате поверхность прекурсора увеличивается до 1,5 – 2 раз от первоначальной и модифицируется поверхностно активными группами. [1] Как правило эти группы имеют кислотный характер и для большинства углеродных материалов ограничиваются фенольными, лактонными и карбоксильными. [2] Однако наличие пероксидных и сложных ароматических групп также возможно. Подобная модернизация придает поверхности способность к специфической адсорбции и смачиваемости по отношению к различным жидкостям.

В данной работе была проведена сравнительная оценка различных марок активированного угля (АУ) компании САВОТ (Norit). Для оценки лиофильных свойств углеродных материалов были проведены калориметрические измерения интегральной теплоты смачивания активированных углей электролитом на основе классического растворителя – пропиленкарбоната. Также согласно методике Боэма, описанной в работе [2], были определены кислородосодержащие функциональный группы (КФГ) на поверхности исследуемых углей. Для оценки электрохимического поведения были сняты циклические вольтамперограммы.

Определение интегральной теплоты смачивания проводилось в калориметре, изображенном на рисунке 1.



Рисунок 1 – Схема калориметра

Калориметр состоял из сосуда Дьюра (1) с термоизолирующей пробкой (2), в который загружалась навеска (7) активированного угля массой 2 грамма. Также в сосуд Дьюара помещались датчик термосопротивления (4), нагревательный терморезистор (6), трубка с тонкостенным шариком (3), наполненная 10 миллилитрами исследуемой жидкости (8) и снабженная бойком (5). Для расчета интегральной теплоты смачивания использовали выражение

где

Электрохимические испытания производились в макетах СК формата CR2032 при различных скоростях развертки потенциала: 5,10,50 мВ/с. Это позволило провести экстраполяцию на «нулевую»

;

развертку, что соответствует максимально возможной емкости. Вольтамперограммы приведены на рисунке 2.



Рисунок 2 – Вольтамперограммы симметричных СК на базе исследуемых активированных углей с электролитом 1MLiBF₄ в пропиленкарбонате при скорости развертки 5 мB/с

Результаты калориметрических измерений и электрохимических испытаний представлены в сводной таблице 1.

исследуемых углен							
Марка АУ	Интегральная теплота смачивания, J/g	C ₅ , F/g	C ₁₀ , F/g	C ₅₀ , F/g	C ₀ , F/g		
DLC Supra 30	283,8	81,8	67,7	28,6	83,2		
W35	108,6	50,2	44,0	28,9	50,4		
SX 1G	73,5	58,0	51,0	38,2	58,5		

Таблица 1 – Лиофильные и емкостные характеристики исследуемых углей

В таблице 2 представлены результаты титрования по Боэму, иллюстрирующие тип и концентрацию КФГ на поверхности активированных углей.

neenego bunnbin 110					
	C _i , mol/g				
	C-OH	C=O	-COOH		
DLC Supra 30	0,45	0	0		
W35	0,34	0	0		
SX 1G	0	0,29	0		

Таблица 2 – Содержание функциональных групп на поверхности исследованных АУ

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что при низких скоростях развертки потенциала основной вклад в процесс заряда-разряда вносит величина удельной площади поверхности активного материала. Теплота смачивания при этом существенно не влияет на электрохимическое поведение СК. При увеличении скорости развертки влияние лиофильности активного материала сказывается сильнее: с ростом величины интегральной теплоты смачивания значение удельной емкости уменьшается. Это обуславливается затруднениями, возникающими при перестройке ДЭС на поверхности электрода более лиофильного к электролиту.

Вследствие этого устанавливается прямая взаимосвязь между интегральной теплотой смачивания и мощностными характеристиками суперконденсатора.

Также отмечено, что с увеличением концентрации фенольных КФГ на поверхности АУ симбатно увеличивается значение интегральной теплоты смачивания, что сказывается на величине удельной емкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Buczek, E. Wolak. Nanostructural active carbons from vegetable precursors for heat storage system //Chemical and process engineering. 2009. V.30, P. 173–180

2. Самойлова Н.А. // Вода: химия и экология. 2011. Вып.8. С. 85-88

3. Beguin F., Frakowiak E. Carbons for electrochemical energy storage and conversional systems. CRSPress. 2010. 518 p. Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук;
А.Н. Комаренко, студ.;
Т.В. Галковский, магистрант;
В.В. Жилинский, доц., канд. хим. наук;
А.Н. Мурашкевич, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ИОННОЕ НАСЛАИВАНИЕ И ЭЛЕКТРОННОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДОВ В МАТРИЦЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Современные электронные устройства, в том числе полупроводниковые, характеризуются, с одной стороны, реальной наноразмерностью, а, с другой стороны, реальной многофункциональностью. Для этих разнообразных приборов ключевое значение имеют не менее разнообразные пленочные технологии, которые используются для нанесения функциональных покрытий, выполняющих роль активного слоя химических сенсоров, фотоэлементов, термогенераторов и других устройств. При всем многообразии пленочных физических и химических технологий задача разработки недорогостоящих и воспроизводимых процессов сохраняет свою актуальность, особенно для наноразмерных объектов. Наиболее доступными для решения таких технологических задач являются самоорганизующиеся жидкофазные методы, в которых для прецизионного наслаивания функциональных слоев в качестве прекурсоров могут использоваться коллоидные частицы, молекулы или ионы, распределенные в растворах-прекурсорах.

Тенденцией развития современных функциональных структур микро- и оптоэлектронных приборов является использование сложных гетероструктур, а также композиционных матрично-пленочных структур. В последнем случае предпочтительно использование диэлектрической пористой матрицы, которая, во-первых, обеспечивает электрическую изоляцию функциональных слоев от подложки, а, вовторых, выполняет структурирующую функцию. Актуальным примером востребованных технологических процессов формирования оксидных пористых матриц, в том числе при производстве и разработке электронных устройств различного назначения, является технология самоупорядоченного роста пористой оксидной матрицы при анодировании алюминия.

Новой задачей при исследовании указанных объектов и методик является формирование функциональных слоев с заданными струк-

турно-геометрическими параметрами на поверхности упорядоченнопрофилированной диэлектрической матрицы с различным характером рельефа, например поры или столбики. Это открывает перспективы создания новых упорядоченных микро- и нанодисперсных гетероструктур, в которых при варьировании геометрических параметров матрицы возможна реализация функциональных физико-химических эффектов в слоях или элементах заданной химической природы, включая квантоворазмерные эффекты, например, управление шириной запрещенной зоны полупроводников.

Целью данной работыявлялось получение на поверхности традиционной для микро- и наноэлектроники кремниевой подложки многослойной структуры, включающей, во-первых, пористую диэлектрическую матрицу с развитой упорядоченной топологией, и, во-вторых, тонкий функциональный слой, характеризующийся стабильной температурной зависимостью электросопротивления в диапозоне температур от комнатной до 250 °C, необходимой для управления функциональными свойствами активного слоя, в частности хемо-, фото- или термочувствительностью.

Слой матричного оксида алюминия в наших образцах формировался с помощью электрохимической технологии самоорганизованного роста упорядоченного пористого оксида алюминия при сквозном анодировании субмикронных алюминиевых пленок, напыленных на поверхность кремниевых пластин КЭФ-4,5 или КДБ-10 [1]. Двухстадийное анодирование алюминиевых пленок с исходной толщиной около 0,5 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, средним размером ячеек – 500 нм при высоте матричного слоя около 700 нм. Такая структура благоприятствует конформному нанесению функциональных покрытий жидкофазными химическими методами.

В качестве метода нанесения активного слоя нами выбран перспективный метод осаждения двумерных (2D) материалов в виде методики ионного наслаивания или метода SILAR (Successiveioniclayeradsorptionandreaction), который является недорогим, низкотемпературным и экологически малоопасным [2]. На данном этапе исследования матрично-пленочных структур в качестве функциональных слоев изучались три полупроводниковых сульфидных материала. Вопервых, широкозонный полупроводник класса A^2B^6ZnS ($E_g=3,7$ эВ), который является традиционным высокоэффективным фоторезистивным и люминофорным материалом. Вместе с тем данное соединение характеризуется достаточно низким значением произведения растворимости (ПР) порядка 10⁻²⁵, что благоприятно для использования технологии ионного наслаивания. Вторым сульфидным объектом исследований являлся более узкозонный халькогенидный полупроводник класса A⁴B⁶SnS (E₀=1,1 эВ), который является доступным, технологичным материалом и исследуется в связи с перспективами использования, например, в альтернативных недорогих солнечных элементах. Значение ПР для SnS в 1000 раз меньше величины показателя ПР ZnS и составляет 3,0.10-28. В качестве третьего объекта наслаивания выступал сульфид самария, интерес к пленкам которого вновь возрос в рамках его приложения для изготовления чувствительных элементов датчиков механических величин, для создания портативных генераторов термоЭДС, химических сенсоров кислорода и других электронных приборов повышенной радиационной стойко-С стью.Особенностью наслаивания SmS_x является многовариантность химического состояния такого сульфидного слоя. Устойчивыми фазами в системе Sm - S являются соединения SmS, Sm_2S_3 , Sm_3S_4 .

Ионное наслаивание сульфидных пленок вышеуказанной химической природы осуществлялось с использованием в качестве катионных прекурсоров растворов сульфата цинка, хлоридов самария или олова с концентрацией 0,01-0,1 моль/л при pH= 2÷5. В качестве анионного прекурсора использовался 0,1 М раствор сульфида натрия при pH=11÷12. Продолжительность обработки в растворах-прекурсорах составляла 30 с, число циклов наслаивания – 15. Температура окончательного отжтга составляла 350 °C.

Данные электронной микроскопии поверхности полученных матрично-пленочных структур (рисунок 1) свидетельствуют о различном характере осаждения сульфидов Zn, Sm и Sn на поверхности пористого Al_2O_3 .



Рисунок 1 – Электронномикроскопические изображения поверхности структур ZnS_x/Al₂O₃/Si (*a*), SmS_x/Al₂O₃/Si (*б*) и SnS_x/Al₂O₃/Si(*в*),

Полное заращивание пористой диэлектрической матрицы в результате нанесения 15 монослоев наблюдалось при наслаивании SmS_x, который сформировался в виде сплошного рыхлого слоя (рисунок 1, δ). Осаждение ZnS_x и SnS_x локализовалось на дне матричных пор (рисунок 1,a и 1,b). При этом пристеночное и поверхностное избирательное осаждение наблюдалось в случае сульфида цинка.

Исследования температурных зависимостей электросопротивления сформированных структур в диапазоне температур 20-250 °С показали, что полученные матрично-пленочные структуры являются достаточно высокоомными объектами (таблица 1) и проявляют полупроводниковый характер проводимости.

Таблица 1 – Электрофизические характеристики матрично-пленочных структурMeS_x/Al₂O₃/Si

Природа	R ₂₅ ^{ср} , МОм		R_{220}^{cp} ,		
слоя	нагрев	охлаждение	нагрев	охлаждение	$\alpha_{\rm R}^{\rm max}$, K ⁻¹
ZnS _x	6,5	14,5	11,8	11,5	$3,7.10^{-1}$
SmS _x	12,6	13,67	6,9	7,35	8·10 ⁻²
SnS _x	1,0	0,5	0,003	0,004	2,3

Наиболее стабильные температурные зависимости электросопротивления получены для структур $SmS_x/Al_2O_3/Si$, которые характеризовались наиболее низким температурным коэффициентом электросопротивления $8 \cdot 10^{-2}$ K⁻¹ при высоком значении исходного электросопротивления структуры порядка 13 МОм. Такое поведение логично объясняется перколяционным электропереносом по сплошной полупроводниковой пленке. Для избирательно осажденной структуры $SnS_x/Al_2O_3/Si$ неожиданно наблюдалось пониженное исходное электросопротивление и его скачкообразное изменение при различных температурах в режиме нагрева и охлаждения. Такие особенности электропереноса могут быть связаны с туннелированием носителей заряда между элементами сульфидных включений в диэлектрической матрице.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.

2. Толстой, В. П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В. П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т.75, № 2.– С. 183–199.

Н.М. Кузьменок, В.С. Безбородов, С.Г. Михалёнок,А.А. Черник, В.В. Жилинский, Н.В. Богомазова,Ю.А. Егорова, И.М. Жарский.Белорусский государственный технологический университет

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В ПРИСУТСТВИИ АНИЗОТРОПНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ

В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются в различных областях промышленности – это моющие средства, флотореагенты, стабилизаторы эмульсий И пен, антистатики, ингибиторы диспергаторы минералов, коррозии, деэмульгаторы и т. д. Такое широкое применение обусловлено их способностью в низких концентрациях значительно интенсифицировать технологические процессы, а также модифицировать поверхности, придавая им необходимые свойства [1].

Кроме этого, избирательная адсорбция анизотропных ПАВ, различие степени их упорядоченности на поверхностях металлов и материалов, неорганических могут приводить при ИХ электрохимической обработке и, в частности, анодировании к образованию структурированных покрытий. При этом оказалось, что соотношение размеров и упорядоченность пор, однородность и тип, образующихся при электрохимической обработке или анодировании структурированных поверхностей, зависят не только от режимов, условий обработки, состава электролита, но и в значительной степени от типа и концентрации анизотропных поверхностно-активных добавок [2].

Очевидно, что поиск перспективных анизотропных добавок, среди которых четвертичные аммониевые соли (ЧАС) занимают одно из центральных мест, для процессов создания наноструктурированных поверхностей является актуальной и практически важной задачей.

Цель настоящей работысостояла в синтезе анизотропных четвертичных аммонийных солей и изучении перспективы их использования в электрохимических процессах формирования прозрачных сегментных алюминиевых структур.

Синтез хлоридов <u>1–3,5</u> осуществляли бензилированием соответствующих диметилалкиламинов, а бромида <u>4</u> – алкилированием N,N-диметилбензиламина, при этом выход солей <u>3</u> и <u>4</u>, полученных при изменении комбинации реагентов и различающихся анионами, оказался тождественным (около 89%).



Для синтеза бромидов и хлоридов были получены третичные амины (N,N-диэтилбензиламин и N,N-диэтилдодекан-1-амин), которые были вовлечены в аналогичные реакции с участием децилбромида и бензилхлорида соответственно. Однако оказалось, что кватернизация гладко происходит только в случае бензилирования с выделением хлорида <u>6</u> с выходом 67,5%.



Введение в реакцию кватернизации пространственно затрудненных аминов делает предпочтительной комбинацию реагентов, предполагающую участие в реакции нуклеофильного замещения активного бензилхлорида.

Дополнительно к указанным солям были получены триметилдодециламмоний бромид (7, ТМДДАБ), 3-(4-гексилфенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммония хлорид (8) и 3-(4-метоксифенил)-N,N,-диметил-3-оксопропанаммония хлорид (9).

Для изучения электрохимических процессов формирования прозрачных сегментных алюминиевых структур использовали стеклянные подложки с напыленным слоем алюминия толщиной 1 мкм. Исследования включали получение алюминиевых структур при анодировании алюминиевых пленок в растворе щавелевой кислоты (0,5 М) при температуре 40°С и напряжении 50 В [2]. Анодирование
образцов осуществляли при постоянном напряжении, а для управления структурно-геометрическими параметрами образующейся пленки анодного оксида алюминия (AOA) в электролит добавляли анизотропные соли аммония.

В ходе проведенных исследований было установлено, что процесса анодирования присутствии замедление В триметилдодециламмоний бромида (7) и диметилбензилдодецил-аммоний бромида (4) происходило ввиду физической блокировки поверхности алюминия молекулами. Поверхностно-активные вещества (4 и 7) являются амфифильными и при достижении своей критической мицеллообразования концентрации на поверхности пленки формируются мицеллы, определяющие размер пор в матрице анодного оксида алюминия.

Оценка размеров сквозных пор осуществлялась методом измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур проводникдиэлектрик-электролит (ПДЭ) при прямом и обратном смещениях в диапазоне напряжений от 0,5 до 9 В с шагом 0,5 В

Методом прямого и обратного смещения установлено, что при содержании в щавелевокислом электролите триметилдодециламмоний бромида (7) в количестве от 0,5 до 1,0 г/л наблюдается минимальная плотность тока, а, следовательно, и минимальный диаметр пор, что зафиксировано методом электронной микроскопии. В тоже время до-3-(4-гексилфенил)-N,N-диметил-3-оксопропанаммоний бавление диметилбензилдодециламмоний хлорида (8) И бромида (4) незначительно влияло на ход вольт-амперных кривых при прямом и обратном смещении. Это указывает на субмикронный размер пор в пористой матрице.

Селективное химическое травление АОА проводили с целью послойного исследования свойств пленок пористого оксида алюминия, а также с целью вскрытия остовных алюминиевых структур. Большая часть экспериментов проводилась в растворах на основе фосфорной кислоты, где содержание H_3PO_4 варьировалось от 0,3 до 0,6 моль/л, а содержание $CrO_3 -$ от 0,2 до 0,4 моль/л. Травление проводилось при температуре от 40 до 80°С.

Введение в электролит анодирования 3-(4-гексилфенил)-N,Nдиметил-3-оксопропанаммоний хлорида (8)позволяет получать оптически прозрачные пленки оксида алюминия с коэффициентом пропускания 50-55% в интервале длин волн 450-650 нм. Применение 3-(4-метоксифенил)-N,N,-диметил-3-оксопропанаммония хлорида (9) снижает коэффициент светопропускания на 10 %. Более высокий коэффициент пропускания для образцов с (8) свидетельствует о большей их прозрачности.

Введение в электролит триметилдодециламмоний бромида (7) и диметилбензилдодециламмоний бромида (4)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 (7) и увеличению с добавкой (4).

Электротранспортные свойства остовных алюминиевых структур изучались с помощью двухзондового метода измерения электросопротивления формируемых структур. Установлено, что образец, полученный в 0,5 M растворе щавелевой кислоты с 1 г/л (4)является лучшим, так как после травления в растворе 0,6 M H_3PO_4 и 0,2 M CrO₃ его поверхностное электросопротивление лежит в диапазоне от 40 до 100 Ом, во всех трёх точках измерения.

Установлено, что оптимальным методом формирования проводящей и прозрачной алюминиевой матрицы для жидкокристаллических устройств является сквозное анодирование тонких пленок алюминия в 0,5 М растворе щавелевой кислоты с 1 г/л диметилбензилдодециламмоний бромида (4) при температуре 40°C и последующее травление оксида алюминия растворе 0,6 М H_3PO_4 и 0,2 М CrO₃. Получаемые таким способом алюминиевые структуры имеют величину коэффициента светопропускания на уровне 40-50%.

Таким образом, в процессе проведенных исследований было подтверждено, что избирательная адсорбция анизотропных солей аммония, различие степени их упорядоченности на поверхностях металлов и неорганических материалов позволяют при их электрохимической обработке получатьупорядоченные структурированные покрытия. При этом соотношение размеров и упорядоченность пор на поверхностях зависят не только от режимов, условий обработки и состава электролита, но и в значительной степени от химического строения и концентрации анизотропных солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Санкт-Петербург, Профессия, 2005. 240 с.

2. V. Bezborodov, V. Zhylinski, A. Chernik, N. Bogomazova, I. Zharski, A. Smirnov, A. Stsiapanau, V. Lapanik, S. Mikhalyonok. International Symposium. Digest of technical papers. Eurodisplay 2015. Ghent, Belgium. P26, p. 93 (2015).

УДК 546.784:546.786:54.052

И.А. Ямановская, А.В. Агафонов Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Россия, г. Иваново <u>xttnism@mail.ru</u>

ТЕМПЛАТНЫЙ ЗОЛЬ – ГЕЛЬ СИНТЕЗ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕР-КОЛЛОИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Для получения мезопористых структур оксида алюминия наиболее перспективными являются методы, основанные на химических превращениях в растворах. Перспективным направлением, не утратившим актуальности до настоящего времени, является разработка подходов для управления мезопористой структурой материалов в процессе жидкофазного синтеза. При этом большое значение для получения мезопористого оксида алюминия является выбор темплата для формирования мезофаз-шаблонов[1-3].

В последнее время большое внимание уделяется исследованию закономерностей взаимодействия синтетических полиэлектролитов (ПЭ) с поверхностно-активными веществами (ПАВ) и изучению свойств образованных ими комплексов. Интерес к продуктам такого взаимодействия - комплексам ПАВ-ПЭ во многом обусловлен удобством их использования для моделирования процессов самосборки и самонастройки сложных полимер - коллоидных систем [1-4].

Золь-гель метод является эффективным способом формирования различных наноархитектур неорганических материалов, посредством темплатных и бестемплатных подходов. Основная идея работы состояла в использовании в качестве темплатов для формирования мезофаз, на которых адсорбируются прекурсоры оксида алюминия, Плуроник P123, полиэтиленимин, а также создание полимер-коллоидного комплекса (ПКК), образованного при их взаимодействии.

Текстура и физико-химические свойства материалов были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, дифракции рентгеновских лучей в широком и малом диапазоне, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

Выбор темплата позволяет регулировать не только размер, но и морфологию пор.Наиболее вероятная форма и размер ансамбля определяются структурой молекул и их упаковкой, которая зависит от ряда внешних факторов (температура, растворителя, присутствие солей, рН-среды и т. д.). Синтез мезоструктурированных материалов, полученных с применением индивидуальных темплатов, приводил к формированию гексагональной упаковки и появлению цилиндрических пор. Использование полимер-коллоидного комплекса способствовало образованию ламеллярного каркаса и щелевидных пор. Все полученные материалы имели упорядоченную структуру с узким распределением пор и значительными площадями поверхности.

Применение полимер-коллоидного комплекса позволило повилять на механизм самосборки между составляющими компонентами системы: увеличить диаметр пор до 10 нм и сохранить большие значения площади поверхности (297_{вет} м²/г), а также перейти от цилиндрических пор к щелевидным.

Выявление закономерностей образования форм структуры дает возможность прогнозировать будущие текстурные свойства материалов и применить их уже для конкретного процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu X., Wei Y. at all. Synthesis of Mesoporous Aluminum Oxide with Aluminum Alkoxide and Tartaric Acid // Mater. Lett. 2000. P. 143–149.

2. Agafonov A. V., Yamanovskaya I. A. et al. Controlling microand nanostructure and activity of the NaAlO₂ biodiesel transesterification catalyst by its dissolution in a mesoporous γ -Al₂O₃-matrix // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2015. P. 90–97.

3. Niesz K., Yang P., Somorjai G.A. Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina // Chem. Commun. 2005. P. 1986 – 1987.

4. Новаков И.А., Радченко Ф.С. и др. Исследование свойств водных растворов полимер–коллоидных комплексов полиакриламида и полигидроксохлорида алюминия. // Высокомолек. соед. 2005. Т. 47. №1. С. 73-77.

UDK 541.16

Izabela Bobowska^{1*}, Dmitry Kharitonov², Irina Makarova², Aleksandra Wypych-Puszkarz¹, Angelika Wrzesińska¹ and Jacek Ulański¹ ¹Lodz University of Technology, Department of Molecular Physics, Faculty of Chemistry, Żeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland ²Belarusian State Technological University, Department of Chemistry, Electrochemical Production Technology and Materials for Electronic Equipment, Chemical Technology and Engineering Faculty, Sverlova 13a, 220006 Minsk, Belarus *izabela.bobowska@p.lodz.pl

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COBALT OXIDE/HYDROXIDE NANOSTRUCTURED LAYERS

The preparation of cobalt oxides in nanosized regime has attracted the interest of many research groups in recent years because of their unique properties and promising applications in catalysts, sensors, optics, electronics and energy storage devices. Cobalt oxides are anti-ferromagnetics in nature with *p*-type semiconducting behavior and belong to a class of pseudocapacity materials in which charge is stored using redox-based Faradic reactions [1]. Nanodimensional structures of Co_3O_4 exhibit higher surface area and enhanced electrochemical activity. The challenges in nanocrystals' synthesis is control of the crystal size as well as of the shape and morphology. The use of chemical bath deposition process is a facile method for nanostructured layers synthesis. This method has numerous benefits such as a simplicity of the set up and an ease of tailoring of the structure/morphology of deposited layers by controlling the temperature, time and composition of the reaction mixture [2].

The synthesis and characterization of cobalt oxide nanopetals deposited on the stainless steel substrates by chemical bath deposition method is presented in this work. The $Co_3O_4/Co(OH)_2$ nanopetals were grown onto pre-deposited Co₃O₄ nucleation layer obtained by doctor-blade method. The layer of viscous solution of cobalt thin acetate and (2-hydroxypropyl)cellulose (1:9 wt. ratio) in the mixture of water and ethanol were deposited on the substrate, dried and subsequently calcinated at 500 °C. Thin monolithic and nanocrystalline layer of Co₃O₄ on the stainless steel was so obtained and apply as a source of nucleation seed. As prepared substrate was immersed in a water solution of cobalt (II) nitrate (V) (0,05M) and hexamethylenetetramine (0,05M) and allowed to heat up in laboratory oven at a temperature range of 30 °C to 90 °C and a time range of 25 to 96 hours.

Structural and morphological studies of obtained layers were performed using Raman spectroscopy (Jobin-Yvon T64000) and scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-3000). The specific capacitances of obtained layers was evaluated by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge measurements. Charge transportation kinetics was investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). All electrochemical tests were performed in a standard three-electrode cell in 3 M KOH solution.

Raman spectra revealed composite structure of deposited layers: bands characteristic of both Co_3O_4 as well as of $Co(OH)_2$ phase were revealed [3]. The ratio of observed bands varied with deposition time and temperature suggesting changes in composition of the layers. The highest $Co(OH)_2$ content, evaluated based on relative intensity of Raman bands, was observed for sample deposited at 90 °C for 46 hours. Annealing of the sample at the temperature of 300 °C for 2h led to obtainment of pure Co_3O_4 phase.

SEM analysis revealed petal morphology for all prepared samples.



Figure 1 – SEM images of deposited layers: A - at 30 °C for 96 h; B - at 90 °C for 46 h.

The deposition process conducted at 30 °C for 96 hours led to formation of very thin layer with petal thickness about 35 nm (Fig 1–A). For the layer deposited at the of 90°C for 46 h, the thickness of petals slightly changed to about 40 nm, however their length increased significantly (Fig. 1–B).

Cyclic voltammetry tests performed in a potential range of 0–0.6 V (vs. sat. Ag/AgCl) indicated peaks of $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ redox on the following reaction [4]:

$$\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \xleftarrow{\text{charge}} 3\text{CoOOH} + e^-$$

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data were fitted by $R_s[C_p(R_{ct}CPE)]$ circuit, described elsewhere [4]. Obtained value of charge

transfer resistance is 6,45 Ohm/cm² indicating high electrical conductivity of the sample and utilization of energy during the charge/discharge process.

The presented results indicate that the structure of obtained layers is weakly dependent on temperature of the deposition process; while the crucial parameter determining structure and morphology of the layers is the deposition time. Electrochemical measurements of obtained samples show that such layers are promising candidates for energy storage devices.

Acknowledgements

This work was financially supported by Ministry of Science and Higher Education - funds allocated for statutory activities No. 8862/E-370/5/2017.

REFERENCES

1. H. Adhikari, M. Ghimire, C.K. Ranaweera, S. Bhoyate, R.K. Gupta, J. Alam, S.R. Mishra "Synthesis and electrochemical performance of hydrothermally synthesized Co_3O_4 nanostructured particles in presence of urea" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 708, pp. 628–638, 2017.

2. G. Hodes "Semiconductor and ceramic nanoparticle films deposited by chemical bath deposition", *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 2181–2196, 2007.

3. J.Yang, H. Liu, W. N. Martens, R. L. Frost "Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide and cobalt oxide nanodiscs", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 111-119, 2010.

4. Q. Tian, X. Wang, G. Huang, X. Guo "Nanostructured $(Co,Mn)_3O_4$ for high capacitive supercapacitor applications" *Nanoscale Research Letters*, vol. 12:214, pp. 1-7, 2017.

УДК 544.77.022.822

А. Н. Мурашкевич, Е. В. Коробко*, З. А. Новикова*, М. С. Новицкая, О. А. Алисиенок Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, *Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАНБ e-mail: <u>man@belstu.by</u>

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ УСТРОЙСТВГИДРОАВТОМАТИКИ

Разработанная технология получения наполнителя включает ряд последовательных стадий:

1. Синтез золя диоксида титана с размером частиц 7–15 нм, концентрацией 3 мас. % TiO_2 осаждением высокодисперсного гидратированного диоксида титана из водного, частично гидролизованного раствора тетрахлорида титана раствором карбоната аммония с последующей пептизацией в присутствии азотной кислоты.

2. Контроль основных параметров золя.

3. Смешение золя в заданной последовательности и соотношении с добавками в условиях ультразвукового диспергирования, сопровождающееся переходом золя в гель и протеканием химических превращений структурирующего компонента и модификаторов.

4. СВЧ сушка промежуточного продукта с последующим измельчением в планетарной мельнице.

5. Термообработка высушенного и измельченного продукта в условиях неподвижного слоя. На этой стадии происходят процессы структурно-фазовых превращений основного, структурирующего компонентов и модификаторов с образованием модифицированного нанодисперсного продукта.

Разработке данной технологии предшествовали экспериментальные исследования, включающие:

апробирование различных растворных методов получения диоксида титана с использованием алкоксидов и тетрахлорида титана (соосаждение, модифицированный золь-гель метод и др.), в результате был сделан выбор в пользу золь-гель технологии; оптимизацию природы и количества модифицирующих компонентов (см. рис.1);



Рисунок 1 – Влияние природы катиона-модификатора на электрореологический отклик наполнителя в составе 5% электрореологических дисперсий: скорость сдвига 32 с⁻¹; Е = 3 кВ/мм

Исследование влияния количества модификатора, структурирующего компонента и температуры обработки на структурно-фазовое состояние наполнителя и его выход (рис. 2);



Рисунок – 2. Влияние количества модификатора и температуры обработки на структурно-фазовое состояние наполнителя: А – анатаз, размеры кристаллитов, в нм; количество модификатора, мол.%

Сравнительный анализ разработанной технологии с известными зарубежными аналогами позволяет отметить ее следующие основные преимущества:

1. Воспроизводимое получение золей диоксида титана из доступного промышленно производимого сырья – тетрахлорида титана.

2.Возможность поддержания заданного оптимального соотношения диоксида титана, модификатора и структурирующего компонентов.

3.Быструю и эффективную сушку промежуточного продукта за счет применения СВЧ технологии.

4. Получение модифицированного высокодисперсного диоксида титана, имеющего структуру анатаза, с размером кристаллитов 10–20нм.



Рисунок 3 – Микрофотографии образцов нанодисперсного модифицированного диоксида титана

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский, Е.В. Коробко Использование модифицированного диоксида титана и титансодержащих композитов в качестве наполнителей, обладающих электрореологическим эффектом. Неорган. материалы. 2013. **49**. № 2. с.158– 165.

2. А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский, Е.В. Коробко, Н.А. Журавский, З.А. Новикова.Физико-химические и электрореологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов. Коллоид. ж. 2014 **76**. №4. с. 506–513

3. А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский, Е.В. Коробко, З.А. Новикова Влияние условий получения наноразмерного диоксида титана, модифицированного алюминием, на эффективность его применения в электрореологических дисперсиях Коллоид. ж., 2017, **79**, № 1, с. 65–72

4. А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский, К.Г. Моисеев. Патент №19441, РБ. Способ получения диоксида титана, легированного оксидами металлов. МПК В01Ј 37/02, В01Ј 21/06, В82Ү 40/00. Заявлен 05.07.2012, опубл. 30.08.2015. О.А. Алисиенок, канд. хим. наук; А.Н. Мурашкевич, проф., д-р техн. наук; В.Г. Шидловская, магистрант; И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук БГТУ, г. Минск

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЯ ДИОКСИДА ТИТАНА

В последнее время все большее внимание в качестве объектов исследования привлекают наноразмерные оксидные материалы, которые характеризуются уникальными свойствами и широкими областями применения. Один из объектов, вызывающих особый интерес, гидрозоль TiO₂, который является полупродуктом для получения высокодисперсных порошков, применяемых в качестве пигментов, наполнителей для бумаги и пластиков, наполнителей smart-материалов, адсорбентов, оптических, сенсорных и мембранных покрытий, фотокатализаторов и катализаторов [1].

Гидрозоли TiO₂ получаются различными методами: гидролиз тетрахлорида титана и последующий электролиз с удалением хлора из раствора, гидролиз органических и неорганических производных титана с использованием в качестве стабилизатора различных кислот, получение диоксида титана в виде гидратированного осадка с последующей его пептизацией. В качестве исходных компонентов могут использоваться как органические (ТБТ, МЦТ, ТИПТ), так и неорганические (TiCl₄, TiCl₃) вещества. Все существующие методы имеют ряд достоинств и недостатков. Так, получение золей гидролизом алкоксидов титана – длительный (1–2 недели) процесс, к тому же прекурсоры являются дорогими и не всегда доступными. Также гидрозолей из органических компонентов не всегда позволяет обеспечить очистку полученных продуктов от остатков органических соединений. Электролиз гидролизованного тетрахлорида титана не протекает до конца и не позволяет получать золи, свободные от анионов хлора, что приводит к их высокой склонности к агрегации и разрушению. По техникоэкономическим показателям наиболее перспективным является получение золя диоксида титана пептизацией осадка, полученного из тетрахлорида титана при низких значениях рН осаждения. В данном случае можно получать наиболее чистые золи в течение 1-3 суток.

Целью данной работы является исследование влияния условий получения золей и осадков TiO_2 , а также условий их пептизации на коллоидно-химические свойства гидрозоля диоксида титана. Наиболее актуальным направлением развития в данной области является получение материалов с высокой скоростью пептизации, малым эффективным диаметром частиц золя TiO_2 и высокой стабильностью гидрозоля во времени.

При получении осадка TiO_2 в качестве титансодержащего компонента использовали гидролизованный раствор $TiCl_4$. Для контроля температуры протекания процесса (30 – 70 °C) было использовано термостатирование. В качестве регулятора pH использовали 20 %-ный водный раствор карбоната аммония. Значения pH регулировали в интервале 5 – 7 (данный интервал выбран на основании предварительных исследований). Полученную в результате взаимодействия суспензию перемешивали в течение одного часа, а затем осадок отделяли на фильтре и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Пептизацию осадка диоксида титана проводили в интервале концентраций TiO_2 в золе от 1 до 6 мас. %. В качестве стабилизатора использовали азотную кислоту, анион которой характеризуется минимальной комплексообразующей способностью. Значение H/Ti варьировали в интервале от 0,4 до 1.

В качестве изменяемых параметров были выбраны: концентрация твердой фазы, температура процесса осаждения, pH суспензии. В образцах были определены коэффициенты фильтрации естественно уплотненного осадка (K_{ϕ}) на стадии промывки от анионов хлора, удельная поверхность (S_{yg}) высушенного осадка ($T=120^{\circ}C$) методом адсорбции фенола из раствора в гептане. Размер частиц в полученных гидрозолях был определен турбидиметрическим методом Рэлея ($\lambda = 540$ нм, $\omega(TiO_2) = 0,2\%$, раствор сравнения – вода) по кинетической зависимости данного параметра оценивали время пептизации. Содержание твердой фазы в высушенном осадке диоксида титана после фильтрации (ω_r) определяли гравиметрическим методом по результатам термообработки.

В таблице 1 приведены исходные условия и результаты осаждения гидратированного TiO₂ и его последующей пептизации, и некоторые их свойства.

Как видно из данной таблицы 1, лучшие коэффициенты фильтрации естественно уплотненного осадка были достигнуты при низких значениях pH \approx (5,0 – 5,3). При увеличении значения pH суспензии, коэффициент фильтрации значительно увеличивается. Значения удельной поверхности образцов лежат в пределах 219 – 285, причем снижение концентрации твердой фазы в синтезе в целом приводит к росту этого значения.

N⁰	ω(TiCl ₄),	Τ,	pН	Кφ,	S _{уд} ,	ω,	H:Ti	t _{пепт} ,	d _{част} ,
п/п	мас.%	°C	сусп.	см/с	м²/г	%		Ч	HM
1	1,5	35	5,0	1,39·10 ⁻⁵	240	84	1	22,0	23
2	1,5	35	5,8	-	262	81	1	25,0	25
3	1,5	50	5,4	1,99·10 ⁻⁶	248	79	1	25,0	19
4	1,5	50	6,5	$1,11 \cdot 10^{-6}$	250	83	0,4	72,5	22
5	1,5	70	6,6	3,99·10 ⁻⁶	219	85	1	29,0	26
6	1,5	70	6,8	-	268	87	1	22,5	25
7	0,75	35	5,6	5,35·10 ⁻⁶	256	81	-	-	-
8	0,75	35	7,0	1,81·10 ⁻⁶	285	86	0,4	72,5	20
9	0,75	50	5,2	9,61·10 ⁻⁶	266	82	1	22,0	
10	0,75	50	5,2	$1,15 \cdot 10^{-5}$	269	86	0,4	71,0	26
11	0,75	50	5,6	$8,70 \cdot 10^{-6}$	271	-	-	-	-
12	0,75	50	6,9	6,50·10 ⁻⁶	220	81	-	-	-
13	0,75	70	5,3	6,85·10 ⁻⁶	284	84	0,4	71,0	26

Таблица 1 – Влияние условий синтеза образцов TiO₂ на их свойства

Содержание твердой фазы в полученном осадке составляло около 80% и изменялось в достаточно узком интервале. Независимо от pH осаждения минимальный средний эффективный диаметр частиц золя на стадии коллоидной устойчивости колеблется в интервале 19 – 25 нм. Скорость пептизации осадков, полученных при pH \approx 7 наименьшая, также существуют значительные трудности в процессе их получения на стадии отмывки. При pH \approx 5 наблюдается наилучшая скорость пептизации осадков. Пептизацию проводили при соотношениях H : Ti = 1 и 0,4, продолжительность процесса значительно различается: в первом случае время пептизации составляет 22 ч, а во втором – 72 ч, но устойчивость золя во времени при соотношении 0,4 лучше, чем при соотношении равном 1. Проанализировав полученные данные и результаты исследования фильтрационных характеристик, можно сделать вывод, что оптимальный pH осаждения диоксида титана для последующей пептизации находится в диапазоне 5–5,5.

По результатам проведенных экспериментов были построены кинетические кривые изменения размера частиц, представленные на рисунке 1. Пептизация гидрозоля диоксида титана происходит достаточно быстро (22 – 25 час). Однако устойчивость данных гидрозолей во времени составляет примерно 70 часов (3 дня). Аналогичные измерения, проведенные при соотношении H:Ti = 0,4 показали, что время пептизации увеличивается до 72 часов (3 дня). При этом устойчивость гидрозолей во времени значительно увеличивается и составляет более 14 суток.

Исследование влияния температуры осаждения на свойства гидрозолей показывают, что нагревание системы до 70 °C значительно замедляет процесс пептизации, что видимо является следствием формирования более прочных связей в полученном полупродукте. Установлено, что снижение концентрации твердой фазы в процессе получения позволяет увеличить скорость пептизации.



Рисунок 1 – Кинетика изменения размера частиц золей, осажденных при соотношении H:Ti=1

Таблица 2 – Содержание аморфного TiO₂ в образцах, высушенных при 120 °C определенное методом кислотного растворения

F <i>i i i i i i i i i i</i>										
N⁰	Ус	Содержание ТіО ₂								
Π/Π	Концентра-	T, ∘C	$V((NH_4)_2CO_3),$	рН суспен-	(аморфного)					
	ция TiCl ₄ ,		МЛ	ЗИИ						
	мас.%									
1	1,5	35	28,0	5,0	74					
2	1,5	35	30,0	5,8	76					
3	0,75	35	18,5	7,0	81					
4	0,75	35	18,0	5,6	99					
5	1,5	50	30,0	5,4	48					
6	1,5	50	30,5	6,5	47					
7	1,5	70	30,0	6,5	23					
8	1,5	70	31,0	6,8	13					

Методом кислотного растворения был проведен анализ на содержание аморфной фазы в полученных осадках TiO₂, высушенных при 120°С. Установлено, что увеличение температуры осаждения диоксида титана позволяет увеличить содержание кристаллической фазы. Данный факт может быть использован для получения гидрозолей диоксида титана, разного фазового состава, что может быть востребовано для ряда областей применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.N. Murashkevich, O.A. Alisienok, I.M. Zharskii Physicochemical and Photocatalytic Properties of Nanosized Titanium Dioxide Deposited on Silicon Dioxide Microspheres / Kinetics and Catalysis, 2011, Vol. 52, No. 6, pp. 809–816.

UDK 539.2

Angelika Wrzesińska^{1*}, Aleksandra Wypych-Puszkarz¹, Izabela Bobowska¹, Agnieszka Opasińska¹, Waldemar Maniukiewicz², and Jacek Ulański¹ ¹ Lodz University of Technology, Department of Molecular Physics, Faculty of Chemistry, Żeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland ² Lodz University of Technology, Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Żeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland *183069@edu.p.lodz.pl

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF LOW LOSS DIELECTRIC CERAMICS PREPARED FROM COMPOSITE OF TITANATE NANOSHEETS WITH BARIUM IONS

nanoparticles of barium titanate Ceramic are characterized by increased value of dielectric permeability (ϵ) and low loss tangent. These dielectric oxide ceramic can be classified as a modern functional nanomaterials, while synthesis, grains morphology (i.e., shape, size or size dispersion) desirable dielectric properties are crucial in dynamic developing modern electronics devices. These materials are widely studied due to their importance in electronic components such as capacitors, gate dielectrics, memories or power-storage devices. Nowadays, the main objection of research on nanoceramics is the improvement of already known systems (i.e. reducing dielectric loss and increasing dielectric permittivity) or development of new materials. Fast improvement of electronic devices required miniaturization of used components. Nanoceramics synthesized by solid state methods may not fulfill with the current material requirements.

Numerous soft or wet chemical methods of obtaining nanomaterials, such as co-precipitation, sol-gel processes as well as modified Pechini method are commonly used and products of their synthesis are widely investigated. This approach of synthesis has significant advantages compare to conventional solid-state reactions, such as better compositionalcontrol, nano-sized precursor powders and resulting lower crystallization temperature, avoiding the grinding step in synthesis procedure and possible contamination.

In this work [1], the organic-inorganic nanocomposite reaction of titanate nanosheets [2] with barium ions, has been obtained using the reaction of titanate nanosheets with barium ions and further used as a precursor of barium titanate. Gradual calcination of precursor leads to formation of titanates with $BaTi_4O_9$ or $Ba_2Ti_9O_{20}$ stoichiometry.

Therefore, the obtained barium titanate precursors were subjected to the structural research (X-ray Diffraction, Raman spectroscopy), grain morphology (scanning electron microscopy) and electrical properties (broadband dielectric spectroscopy), which were carried out simultaneously with step sintering in the temperature range of 900–1300 °C. The rapid contraction of calcinated sample was found in the temperature range 1000–1050 °C. It was observed that up to temperature of 1050 °C barium titanate exhibits fine ceramics grain size. At higher temperatures grain morphology radically changes simultaneously with crystallographic phase composition change revealed by XRD and Raman studies.



Figure 1 – SEM images of Ba-TN after sintering at (a) 1050 °C, (b) 1150 °C collected with accelerating voltage 25 kV.

It was noticed an increase of the dielectric constant (ε) of ceramic material with applied gradual calcination. Such behavior of material is associated with the well-known connection between density of the sample and its dielectric properties, according to which higher density results in a higher dielectric permittivity. Lower porosity of ceramic pallets also im-

proves quality factor value () and results in the lower value of loss tangent.



Figure 2– Temperature-frequency representation of dielectric permittivity Ba-TN sintered at: a) 900 °C and b) 1200 °C.

The temperature coefficient can be tuned from -32 ppm/°C (for the sintered precursor (at T = 900 °C) to +37 ppm / °C (after calcination at T = 1300 °C). It is an effect of transformation of compound to titanate of different stoichiometry, $BaTi_4O_9$ changed to $Ba_2Ti_9O_2$ at temperature higher than 1100 °C, that was confirmed by Raman and XRD analysis.

Consider the widespread trend of the miniaturization of electronic devices used nanosized objects is required. From this reason temperatures in the range of 900–1100 °C were selected as the optimal calcination conditions for precursor, which guarantees satisfactory electrical permittivity and nanomeric size of grains.

Acknowledgements

This work was financially supported by Ministry of Science and Higher Education - funds allocated for statutory activities No. 8862/E-370/5/2017.

REFERENCES

1. A. Wypych-Puszkarz, I. Bobowska, A. Wrzesinska, A. Opasinska, W. Maniukiewicz, P. Wojciechowski, and J. Ulański, "Synthesis and Characterization of Low Loss Dielectric Ceramics Prepared from Composite of Titanate Nanosheets with Barium Ions", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017 (2017), Article ID 1351085, 9 pages

2. T. Ohya, A. Nakayama, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Synthesis and characterization of halogen-free, transparent, aqueous colloidal titanate solutions from titanium aloxide", *Chemistry of Materials*, vol. 14, no. 7, pp. 302-3089, 2002 Н.В. Лушпа, магистрант; Динь Хыу Тай, асп.;К.В. Чернякова, канд. физ.-мат. наук., доц.;И.А. Врублевский, канд. техн. наук, доц. (БГУИР, г. Минск)

МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ СЭМ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Современный этап развития науки характеризуется стремительным развитием и применением нанотехнологий и наноэлектроники. Благодаря своим уникальным свойствам наноматериалы находят широкое применение для изготовления устройств и приборов в оптоэлектронике, фотонике, микро и наноэлектронике, датчиков и различных функциональных устройств. Одной из важных операций при получении наноматериалов в нанотехнологиях является контроль размеров и формы наноструктур. Это связано с тем, что свойства и параметры наноматериалов сильно зависят от их геометрических размеров.

Изучение свойств пористого анодного оксида алюминия (АОА) вызывает большой интерес из-за его уникальных свойств, в первую очередь, таким как высокоупорядоченная пористая структура, наноразмерные поры и возможность управления структурными параметрами на этапе их формирования [1, 2]. Высокая механическая твердость, термическая и химическая стойкость позволяют использовать анодный оксид алюминия для химического и биохимического разделения (фильтрации), а также для синтеза различных наноматериалов, таких как наноточки, нанопроволоки, нанотрубки. Для расширения областей применения анодного оксида алюминия и повышения воспроизводимости параметров его структуры необходимо знание закономерностей формирования наноразмерных структур для различных режимов анодирования алюминия. Как известно, основные свойства анодного оксида алюминия зависят от диаметра пор, поэтому возникает необходимость точного регулирования их геометрических размеров в процессе его получения. В связи с этим, важным является использование статистических методов анализа для обработки больших массивов наноразмерных пор и разработки методики и алгоритма с целью изучения особенностей морфологии и структуры нанопористых материалов.

Тонкие пленки алюминия толщиной 100 нм осаждали на кремниевые подложки с тонкой пленкой диоксида кремния (пластины SiO₂/Si) с помощью термического испарения в вакууме. Затем вырезали квадратные образцы площадью 4 см² погружали в раствор и анодировали в потенциостатическом режиме при 20 В в водных растворах 0.3 М щавелевой кислоты. Процесс проводили в двухэлектродной фторопластовой ячейке при постоянной температуре (20 ± 0.1) °C. В качестве катода использовали платиновую сетку. Электролит интенсивно перемешивали с помощью механической мешалки. Поверхность пленок нанопористого оксида алюминия изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа DSM 982 (Zeiss).

Для цифровой обработки СЭМ изображений нанопористой поверхности анодных пленок оксида алюминия была использована программа ImageJ. Такая программа включает в себя все необходимые функции для цифровой обработки изображений: коррекция яркости и контрастности, выделение пределов изображения, высокочастотное и низкочастотное фильтровании и т. д.

Использовался следующий алгоритм в программе ImageJ для обработки и анализа характеристик нанопористой структуры анодного оксида алюминия:

1) Перевод изображения в 8 бит для улучшения контрастности и упрощения последующего анализа;

2) Фильтрование изображения для исключения случайного шума (который образуют небольшие пористые структуры и ненужные связи пор);

3) Предварительная сегментация для выделения однородных областей;

4) Нахождение порогового значения для сегментации изображения (разделения на передний план и фон). Сегментация изображения на основе этого порогового значения, позволяющая полностью определить объект;

5) Анализ выделенных объектов.

Программа ImageJ позволяет вычислить площади и статистические показатели пиксельных значений различных выделенных вручную или при помощи пороговых функций областей на изображениях. Эта программа поддерживает стандартные функции обработки изображений, такие как логические и арифметические операции между изображениями, манипуляции с контрастностью, свертки, Фурьеанализ, повышение резкости, сглаживание, обнаружение границ. Программа позволяет также производить различные геометрические преобразования, масштабирование, поворот и отражение. Конечной задачей анализа изображений является статистическая обработка результатов, полученных при измерении характеристик объекта с пористой структурой, определение средних значений диаметров пор, а так же построение графиков для визуализации процесса анализа.

Распределение пор по диаметру и главный диаметр пор вычисляли по снимкам СЭМ с использованием компьютерной программы обработки изображения ImageJ.

Согласно результатам, представленным на рисунке 2, пленки пористого анодного оксида алюминия имели размер пор 15,2 нм.



Рисунок 1 – СЭМ-изображение поверхности пленки пористого анодного оксида алюминия



Рисунок 2 – Зависимость количества пор от диаметра по результаты обработки изображения в программе ImageJ поверхности пленок пористого анодного оксида алюминия

Полученный результат хорошо согласуется с данными имеющимися в литературе для пленок пористого анодного оксида алюминия, формируемых в электролите водного раствора щавелевой кислоты при 20 В.

Проведенное исследование позволило сделать вывод, что программа ImageJ для анализа микроизображений является подходящим инструментом для количественного анализа морфологии пленок анодного оксида алюминия с наноразмерными порами. Результаты обработки в программе ImageJ позволили рассчитать значение среднего диаметра пор пленок анодного оксида алюминия, полученного в водном растворе щавелевой кислоты. Для визуализации процесса анализа были построены графические зависимости распределения диаметра пор по размерам с использованием пакета Origin.

Используемый алгоритм в программе ImageJ был протестирован с использованием СЭМ-изображений различных образцов с разным увеличением, разрешением и размерами пор анодного оксида алюми-

ния. Цифровая обработка изображений нанопористой структуры в программе ImageJ обеспечила хорошую оценку распределений размеров пор для всех исследуемых образцов. Таким образом, данный алгоритм может быть использован для определения диаметров пор для пленок нанопористого анодного оксида алюминия, полученных в различных режимах анодирования алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lee, W. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures / W. Lee, S.-J. Park // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114.– P. 7487–7556.

2. Чернякова, К.В. Влияние постоянного магнитного поля на рост пленок анодного оксида алюминия в водном растворе серной кислоты / К.В. Чернякова, И.А. Врублевский, А. Испас, А. Бунд // Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 12. Минск, 2016. С. 47-54.

УДК 519

В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс Белорусский государственный технологический университет

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА И МЕТАНОЛА ИОННО-АССИСТИРЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПЛАТИНЫ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Электрокатализаторы окисления этанола и метанола для топливных элементов с полимерным мембранным электролитом(DEFC -DirectEthanolFuelCells,DMFC – DirectMethanolFuelCells) формируются ионно-ассистируемым осаждением (IBAD – IonBeamAssistedDeposition) платины и одного из редкоземельных металлов (Ce, Gd, Dy, Yb, Ho) в качестве способствующей повышению активности добавки. В качестве носителей катализаторов выбраны углеродные материалы Toray-CarbonFiberPaperTGP-H-060 T (TorayCFP) и AVCarb[®]CarbonFiberPaper P50 (AVCarbCFP), предназначаемые для изготовления диффузионных слоев мембранно-электродных блоков низкотемпературных топливных элементов с полимерным мембранным электролитом. Отличительной особенностью разработанного режима IBAD является использование ионов осаждаемого металла в качестве ассистирующих процессу осаждения. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностью ускоренными напряжением 5 кВ ионами того же металла осуществляются соответственно из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного при давлении ~10⁻² Па дугового разряда импульсного электродугового ионного источника. Введение в состав формируемых каталитических слоев в качестве активационной добавки к осаждаемой платине редкоземельного металла обусловлено его ролью в многостадийном процессе электрохимического окисления молекул спирта как промотора активации адсорбированных молекул воды.

Исследования морфологии и состава получаемых слоев проведены методами сканирующей электронной микроскопии, электроннозондового микроанализа, рентгеновского флуоресцентного анализа и спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния. Морфология поверхности носителей при осаждении металлов не изменяется. Получены многокомпонентные слои, содержащие атомы осажденных металлов и элементов, входящих в состав носителей, а также примеси кислорода. По данным спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (рис. 1) толщина слоев составляет ~30 нм, содержание атомов каждого из осаждаемых металлов в формируемом слое составляет ~2·10¹⁶ см⁻², их концентрация – несколько атомных процентов.



Рисунок 1 – Спектры резерфордовского обратного рассеяния ионов ⁴Не от поверхности электрокатализаторов, сформированных осаждением платины (Pt/TorayCFP) и платины и иттербия (Pt, Yb/TorayCFP) наносителе Toray Carbon Fiber Paper TGP-H-060 T

Активность электрокатализаторов в многостадийных реакциях окисления метанола и этанола, включающих электрохимическую адсорбцию и разложение молекул спирта, образование адсорбированных молекул оксида углерода СОи их последующее удаление при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами ОН с образованием ионов водорода, электронов и CO₂, изучена методом циклической вольтамперометрии. Измерения проведены при 20°С в растворах 1 M CH₃OH + 0,5 M H₂SO₄ и 1 M C₂H₅OH + 0,5 M H₂SO₄. Электрохимическое окисление каждого из спиртов в сернокислом рас-

творе на циклических вольтамперограммах (рис. 2) 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 процессом окисления молекул спирта. Уменьшение плотности тока при дальнейшем увеличении потенциала электрода объясняется снижением скорости электрохимической адсорбции молекул топлива вследствие блокирования поверхности электрокатализатора продуктами электрохимической адсорбции, в частности СО. При анодном окислении этанола проявляется и второй пик тока, который отсутствует на вольтамперограммах окисления метанола. При последующей развертке потенциала в катодном направлении на вольтамперограмме появляется достаточно интенсивный пик тока с максимумом при значении потенциала около 400 мВ, который обусловлен возобновлением процесса окисления топлива на восстановленной поверхности катализатора.

Интенсивность пиков возрастает по мере циклирования примерно до десятого цикла, что свидетельствует об электрохимической активации катализатора. Электрокатализаторы с наноразмерными поверхностными слоями сложного состава, сформированными на углеродных носителях ионно-ассистируемым осаждением металлов в предложенном режиме, отличаясь очень низким содержанием платины, проявляют активность в процессах окисления и метанола и этанола. Отличительной особенностью получаемых электрокатализаторов является их более высокая активность в процессе окисления более сложных молекул этанола по сравнению с метанолом, где требуется обеспечить разрыв химической связи С-С. Введение в формируемые слои наряду с платиной редкоземельного металла в качестве активирующей добавки способствует вследствие активации молекул воды или групп ОН удалению адсорбированных продуктов реакции на промежуточной стадии окисления топлива и чаще всего существенному увеличению активности электрокатализаторов.

Разработанная лабораторная технология изготовления электрокатализаторов обладает рядом преимуществ. Формирование активной поверхности при осаждении двух металлов осуществляется в вакуумных условиях в два приема, что выгодно отличается от традиционных многостадийных методов приготовления нанесенных катализаторов, основанных на пропитке носителя растворами соединений каждого из осаждаемых металлов, их восстановлении до металлического состояния, сушке и т. д. Содержание каждого из осаждаемых металлов, в т. ч. платины, в формируемых слоях составляет ~ $2 \cdot 10^{16}$ ат./см², или менее 0,01 мг/см².

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» G. Gorokh, A. Zakhlebayeva, (BSUIR, Minsk) N. Bogomazova, V. Zhilinskiy, A. Murashkevich (BSTU, Minsk)

FUNCTIONAL MULTICOMPONENT METAL OXIDES IN THE ANODIC ALUMINA MATRIXES

The use of porous anodic alumina (PAA) matrixes for the nanostructuring of thin films based on the multicomponent metal oxide compounds containing atoms of the various metals makes it possible to reduce the grain sizes of such films and to form microstructures with a controlled aspect ratio of active surface area to volume [1], as well as to improve their functional properties [2]. The most suitable and effective methods for the formation of metal oxide films with a controlled composition and properties on nanoporous matrixes are chemical methods, among which we can distinguish the method of the electrophoretic layer-by-layer deposition and the method of dropping from the solution [3]. The electrophysical and chemosensitive characteristics of the composite films thus formed are related to their structural ordering, which is determined by the presence of the regularity of the arrangement of elementary crystallites, and the use of PAA matrixes makes it possible to form a specified array of nanoclusters with controlled sizes and surface distributions [4]. This paper presents the results of the multicomponent oxides formation of Sn, Fe, and Mo in anodic alumina matrixes and studies of composite films.

Electrophoretic deposition Sn_xMo_vO_z systems in PAA matrixes

The nanoporous PAA were formed by anodizing of the sputteringdeposited onto silicon substrates aluminium films (99.99%, 1.2 μ m thick) in 0.4 mol/dm³ malonic acid electrolyte with current density of 6 mA/cm² at anodic potential of 85 V. To improve pore regularity and enlarge the surface of the uppermost pore layer in the films, a multi-step anodizing process was applied here, following generally the procedure described in Ref. [5]. The first anodizing step was performed in the above electrolyte, followed by selective dissolution of the porous alumina formed. This is due to the specific swelling and widening of the distances between the concaves during the compact oxide formation, which confines effectively the surface available for pore nucleation and, ultimately, makes the pores grow straight and vertical just from the film surface. The second anodizing step was done to the concaved aluminium surfaces pre-textured by anodic oxidation at anodic potential of 90 V, to cover the concaved aluminium surface with a layer of compact alumina of 1 µm thickness. To increase the surface-tovolume ratio, the films were subjected to pore modification in mixture of phosphoric and chromic acids at 323K during 5 minutes. The pore diameters were ~ 120 nm. Matrix $Sn_xMo_yO_zsystems$ were formed by ion layering interleaved films of molybdenum and tin hydroxides. The films $Sn(OH)_2$ were prepared by electrophoretic deposition on PAA from an aqueous solution of 0.01M K₂[Sn (OH)₄] at pH = 8. To make the transition of Sn^{+2} to Sn^{+4} the resulting films were annealed at T = 1023K. Further, the molybdate ions were deposited on the resulting film from 0.01 M solution of $(NH_4)_2MoO_3$. Generated, thereby a film of the insoluble tin polymolybdates were annealed at T = 1023K for forming the $Sn_xMo_yO_z$ compound. Such sequences of operations for the formation of $Sn_xMo_yO_z$ layers were repeated 10 - 30 times for a complete filling of the alumina templates pores.

The surface morphology and cross-sections of the PAA with metal oxides films were examined in a Hitachi S-806 scanning electron microscope (SEM) operated at 15 kV of accelerated voltage. Fig. 1 shows SEM images of the surface morphology (a) and cross-section (b) of AAM with $Sn_xMo_yO_z$ films.



Figure 1 – SEM microphotographs of the surface morphology (a) and crosssection (b) of PAA with Sn_xMo_yO_zfilms and the energy dispersive X-ray spectrum of Sn_xMo_yO_z layers deposited onto the PAA (c).

The electron probe X-ray microanalysis of $Sn_xMo_yO_z$ layers deposited onto the PAA demonstrated the presence of the following elements: Al (1.432 keV), O (0.56 keV), Si (1.77 keV), Mo (2.31 keV), and Sn (3.44 keV), and their quantitative ratio in the composition of the films (Fig. 1, c).

Formation of nanocomposites based on carbon nanotubes and $Fe_xMo_vO_z$

To apply carbon nanotubes (CNT) to the surface of PAA matrixes such as in the two previous cases, we used a slurry containing 1% CNT in propylene carbonate (*Cnano Technology Limited*), which, after the deposition (1 ml/cm²), was dried at 470K for 0.5 hour. The semiconductor layer of the molybdenum and iron oxides were precipitated from aqueous solution of 1% (NH₄)₆Mo₇O₂₄ 4H₂O and 1% FeSO₄ 7H₂O on top of CNT layer (0.3 ml/cm²). The samples were then annealed in argonat 1023K for 0.5 hour. The morphology of the patterns before and after annealing was presented in the Fig. 2.



Figure 2 – SEM images of surfaces (a,b) and the cross-sections (c,d) of PAA matrixes with CNT/Fe_xMo_yO_zbefore (a,c) and after (b,d) annealing T = 1123K, t = 0.5 h, and the results of the electron-probe X-ray microanalysis (e)

The electron microscopic studies have shown that after drying the resulting coating is a homogeneous system in which the CNT penetrate the metal oxide film and exit to the surface(Fig. 2. a, c). The results of the electron-probe X-ray microanalysis showed the presence of molybdenum, oxygen and iron, which indicates the metal-oxide character of the formed semiconductor oxide film (Fig. 2, e). After annealing (Fig. 2, b, d), the film is compacted on the surface and in the pores, CNT are exposed above the film and increase the working surface of the functional layer, its electrical conductivity. Also after annealing, the porous structure of anodic alumina matrix filled with CNT and the semiconductor metal oxide layer is clearly manifested, in which predominant molybdenum oxides (19.24%) are doped with iron (1.44%).

So, the variation of the qualitative and quantitative composition of the solutions, the heat treatment regimes, the configuration and microgeometry of the anodic alumina matrixes allows for a directed change in the phase composition of synthesized metal oxide structures. The developed technique based on the using of ordered PAA matrixes allows the functional films forming of different complex composition compounds with reproducible structure and properties. The formed multicomponent films can be used as the chemosensitive layers of promising gas sensors and sensory microsystems, the magnetoresistive films of magnetically operated devices for electronic engineering, as well as the photosensitive layers of optoelectronic devices.

REFERENCES

1. N.A. Kalanda, G.G. Gorokh, M.V. Yarmolich, A.A. Lozovenko, E.Y. Kanyukov / Magnetic and magnetoresistive properties of Al_2O_3 -Sr₂FeMoO_{6- δ}-Al₂O₃ nanoheterostructures // Physics of the Solid State – 2016. – Vol. 58. – No 2. – P. 351–359

2. Г.Г. Горох, А.И. Захлебаева, А.В. Пянко, В.В. Жилинский, Н.В. Богомазова / Химический синтез смешанных металлооксидов Sn_xMo_yO_z в матрицах анодного оксида алюминия // Наноструктурные материалы–2016 Беларусь–Россия–Украина: Материалы V Международной научной конференции, Минск, 22–25 ноября, 2016 г. – Минск, 2016. – С. 275–277.

3. Н.В. Богомазова, А.В. Пянко, А.Н. Мурашкевич, Г.Г. Горох / Особенности формирования матрично-пленочных хемочувствительных гетероструктур с использованием технологии сквозного анодирования A1 // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы докладов Международной научно-технической конференции, Минск, 24–25 ноября, 2016 г. / БГТУ. – Минск, 2016. – С. 241–244.

4. V. Khatko, A. Mozalev, G. Gorokh, D. Solovei, F. Guirado, E. Llobet, X. Correig / Evolution of surface morphology and crystal Ttexture of WO₃ layers sputtered onto Si-supported nanoporous alumina templates // Journal of The Electrochemical Societ. -2008. - Vol. 155 (7). - K116-K123.

5. G. Gorokh, A. Mozalev, D. Solovei, V. Khatko, E. Llobet, X. Correig / Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metaloxide sensor application. – Electrochimica Acta. – 2006. – Vol. 52. – P. 1771-1780. А. Г. Атапин, В. Г. Нефедов ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

ДИНАМИКА РОСТА ПУЗЫРЕЙ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ

Несмотря на значительное количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных условиям образования, роста и отвода пузырей при электролизе воды, в центре внимания остаются два вопроса: образование пузырей при 10-30-кратных пересыщениях электролита растворенным газом и условия отрыва пузырей от поверхности электролита.

Первая проблема заключается в том, что с точки зрения термодинамики, для самопроизвольного образования пузырьков их размеры должны быть менее 100 нм. Для устойчивого роста таких зародышей концентрация растворенного газа должна превышать концентрацию насыщения в 1000-10000 раз.

Вторая проблема заключается в том, что по существующей теории описываемой формулой Фрица (1), в растворе с одним и тем же поверхностным натяжением размеры пузырей должны быть одинаковыми.

$$d_{\Pi} = 0,02\Theta \sqrt{\frac{\sigma_{\Gamma \mathcal{K}}}{g\rho}} \tag{1}$$

Где σ_{гж} – поверхностное натяжение раздела фаз газ-жидкость, ρ – плотность жидкости, g – ускорение силы тяжести

В реальных условиях распределение пузырей по размерам описывается кривой, близкой к гаусиане, а с ростом плотности тока размеры пузырей увеличиваются.

Целью данной работы является определение факторов, влияющих на величину отрывных размеров пузырей.

Методика экспериментов

Размеры пузырей определяли методами статистического микрофотоанализа. Фотосъемка осуществлялась цифровой камерой Сапоп через микроскоп МБС-9. В качестве электролитов использовались растворы гидроксидов натрия и калия концентрациями от 2 до 16 моль/л, плотность тока менялась в пределах от 100 до 1000 А/м². Электролиз проводился на полированных никелевых электродах площадью 10 мм². Перед фотосъемкой электроды полировались, обезжиривались и поляризовались при рабочей плотности тока в течение 2 часов. Было показано, что этого времени достаточно для формирования на поверхности пленки оксидов постоянного состава. Поляризационные кривые выделения газов на никелевых электродах были получены с использованием потенциостата ПИ-50-1 при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

Результаты и их обсуждение

Средние диаметры кислородных пузырей увеличиваются с ростом плотности тока и концентрации раствора, а, следовательно, поверхностного натяжения и плотности щелочи.



Рисунок 1 – Зависимость среднего диаметра пузырьков кислорода от плотности тока. Концентрации раствора NaOH, моль/л: 1 – 2, 2 – 8, 3 – 10, 4 – 12, 5 – 14, 6 – 16.

Поскольку с ростом концентрации плотность и поверхностное натяжение увеличивается в 1,35 раза, а поверхностное натяжение – примерно в 1,4 раза, то по существующей теории размеры пузырей должны оставаться примерно постоянными.

Мы предполагаем, что пузыри образуются через стадию плоского зародыша [1], при этом основанием растущего пузыря может быть плоский зародыш диаметром

$$d_{o} = \left(\frac{32\sigma\delta^{3}}{\varepsilon\varepsilon_{0}(\Delta\varphi)^{2} + 2\rho\delta^{2}gh} - 4\delta^{2}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(2)

где $\epsilon\epsilon_0=8,8\times10^{-12}$ -диэлектрическая проницаемость газов, $\delta=6\times10^{-8}$ –толщина плоского зародыша; $\Delta \phi$ - разница потенциалов поверхностей раздела фаз электрод-газ, h – толщина слоя жидкости над электродом.

Расчеты показывают, что основания пузырей, при плотностях тока от 100 до 700 А/м² и концентрациях гидроксида натрия от 2 до 16М возрастают, как показано на рис. 2. После сворачивания плоского зародыша и замыкания его на поверхности электрода образуется пу-

зырек, у которого краевой угол смачивания близок к 180°. Поскольку этот угол не соответствует термодинамическому соотношению поверхностных натяжений для хорошо смачиваемых электродных поверхностей, пузырь растет на одном и том же основании, но при постоянном уменьшении краевых углов смачивания. Такой рост электролитически генерируемых газовых пузырей отмечен в [2].



Рисунок 1 – Зависимость размеров зародышей (оснований пузырьков) от плотности тока. Концентрация щелочи, моль/л: 1 – 2, 2 – 8, 3 – 10, 4 – 12, 5 – 14, 6–16.

Для подтверждения этого предположения были рассчитаны величины архимедовых сил, действующих на растущие на электродах газовые пузыри при углах смачивания от 180 до, примерно, 10°, рис. 3.



Рисунок 3 – Зависимость архимедовых сил от величины краевых углов смачивания.

Плотность тока, 100 А/м², Концентрация раствора 8М. Горизонтальная линия соответствует значению F_A оторвавшихся пузырей при указанной плотности тока.

Очевидно, что архимедова сила растущего пузыря не может быть больше архимедовой силы пузыря, оторвавшегося от поверхности электрода. Поэтому, начиная с определенных размеров должны уменьшаться не только углы смачивания, но и основания растущих пузырей. Поэтому для участка от перегиба кривой зависимости $F_A = f(\Theta)$ до отрывной величины архимедовой силы была принята прямолинейная зависимость, которая позволила по изменению краевых углов смачивания в диапазоне от, примерно, 20 до 0° для известных архимедовых сил и размеров пузырей рассчитать радиус основания r, рис.4.



Рисунок 4 – Изменение радиуса основания, растущего пузыря от краевых углов смачивания. А – плотность тока, М: 1 – 100, 2 – 300, 3 – 500, 4 – 700. Концентрация раствора 8М. Б – концентрация раствора, М: 1 – 8, 2 – 10, 3 – 12, 4 – 14, 5 – 16. Плотность тока 500 А/м².

Из рисунков 6А-Б можно сделать вывод, что предельные величины углов смачивания, после которых начинается уменьшение размеров основания пузырей для 8 М раствора NaOH при плотности тока от 100 до 700 A/m^2 составляют 8-18°, а растворов концентрацией от 2 до 16 М от 7 до 10°, что соответствует термодинамическим равновесным углам смачивания, которые составляют 12-15° [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Нефедов В.Г. О механизме образования зародыша газового пузырька при электролизе воды // Электрохимия. – 1993. – Т. 26. –№ 11. – С. 1378-1380.

2. Eddington, R. I., Kenning, D. B. R. The effect of contact angle on bubble nucleation. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1979 vol. 22, no. 8, pp. 1231-1236.

3. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. – Т.2, – М.: Издат иностр. Лит., 1962, – С.805-857.

УДК 544.6

А.Н. Плиговка, Г.Г. Горох БГУИР, Минск УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ТАНТАЛОВЫХ НАНОСЕТОК

В работе [1] представлены результаты формирования наноразмерных сеток из Та, которые могут быть использованы для построения различных электронных приборов [2]. Идея состоит в том, чтобы с помощью методов электрохимического анодирования из единой системы двух тонкопленочных вентильных металлов – Al/Ta – синтезировать периодические, танталовые проводники, структурированные в наносетку с управляемыми свойствами.

В данной работе представлены результаты определения условий формирования танталовых наносеток с заданными геометрическими параметрами методом электрохимического анодирования.

На рисунке 1представлены сканирующие электронные микроскопические (СЭМ) изображения поверхностей и сколов островковосетчатых пленок с удаленным анодным оксидом алюминия (AOA) и толщинами подслоя тантала 12 нм, 16 нм и 22 нм при различных напряжениях реанодирования. Сформировать пленки с островковосетчатой наноструктурой на подслое Та меньшей толщины не удалось, – анодирование с последующим реанодированием подслоя Та толщиной 8 нм приводило к обрыву токоподвода, что указывало на существование предельной толщины подслоя, на которой можно сформировать равномерное воспроизводимое покрытие. Для магнетронного метода напыления такая толщина Та составляет 100 Å [3].

Из рисунка 1 видно, что при увеличении напряжения реанодирования увеличивается высота островка, – наибольшая 131 нм для толщины Та 22 нм и максимального напряжения реанодирования 120 В. Такое поведение объясняется ростом энергии ионов кислорода O^{2–} в процессе увеличения напряжения реанодирования, что позволяет проникать ионам сквозь оксиды (пористый АОА, барьерный слой АОА, оксид Та) и окислять подслой Та, прибавляя высоту островку за счет повышенного коэффициента объемного роста, окисленного Та. При уменьшении толщины подслоя конечная высота островка умень-

шается, островок разрастается преимущественно в диаметре за счет наличия вокруг неокисленного Та. С повышением напряжения реанодирования толщина основания островка увеличивается, однако у более толстых подслоев это происходит медленнее за счет дополнительного роста островка в сторону подложки [4].



Рисунок 1 – Изображения сколов и поверхностей, полученные на сканирующем электронном микроскопе, пленок с островково-сетчатой наноструктурой на этапе (ре)анодирования при разных напряжениях для разных толщин подслоя Та, сформированных в 0,2 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 53 В

Схематическое изображение оксидных островков и наноразмерной Та сетки на стадиях анодирования и реанодирования для разных толщин подслоя тантала представлено на рисунок 2. Как видно из рисунка 2, при толщине подслоя Та 22 нм островок на стадии анодирования касается подложки, дальнейшее существенное увеличение на 5–10 нм толщины подслоя Та не позволяет сформировать танталовую проводящую сетку анодированием, а последующее реанодирование приведет к срастанию островков в сплошной слой оксида Та с последующим фронтальным поглощением оставшегося Та в направлении к подложке.



Рисунок 2 – Схематическое изображение сечений островково-сетчатой пленки на этапе (ре)анодирования двухслойной системы Al/Ta с разной толщиной подслоя Ta, сформированной в 0,2 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 53 В

В работе показано, что для формирования металлооксидных пленок с островково-сетчатой наноструктурой в 0,2 М водном растворе щавелевой кислоты при напряжении формовки 53 В толщина подслоя Та не должна превышать 22–26 нм. Таким образом, определяющим условием для формирования пленки с островково-сетчатой наноструктурой является толщина подслоя тантала, которая определяется исходя из морфологических параметров пористого АОА и условий формирования. Для получения Та проводящей сетки анодированием толщина подслоя Та не должна превышать половину толщины ($h_{\rm EC}$) барьерного слоя пористого АОА. Таким образом, определено граничное условие формирования пленок с островково-сетчатой наноструктурой:

$$10 \ \text{hm} \le h_{\text{Ta}} \le \frac{h_{\text{FC}}}{2} = \frac{d_{\text{s}} - d_{\text{ft}}}{4} = \frac{125 - 20}{4} \approx 26 \ \text{hm},\tag{1}$$

где $h_{\rm EC}$ – толщина барьерного слоя АОА; $h_{\rm Ta}$ – толщина подслоя тантала, нм; $d_{\rm g}$ – диаметр ячейки АОА, нм; $d_{\rm m}$ – диаметр поры АОА, нм.

В случае нарушения условия (1) на этапе анодирования не происходит образования Та наносетки, а дальнейшее реанодирование приводит к срастанию островков в один сплошной слой, в результате чего формируется пленка со столбиково-матричной наноструктурой [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сокол, В.А. Формирование структурированных нанослоев на основе анодных оксидов алюминия и тантала / В.А. Сокол, А.И. Воробьева, С.А. Уткина // Известия Белорусской инженерной академии. – 1998. – № 2 (6)/2.– С. 103–105.

2. Способ изготовления тонкопленочного резистора: заявка на пат. Респ. Беларусь, МПК7 Н 01С 17/075, С 25D 11/12 / А.М. Мозалев, А.Н. Плиговка; заявитель Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники. – № а 20110172; заявл. 11.02.2011.

3. Depla, D. Reactive Sputter Deposition / D. Depla, S. Mahieu. – Berlin: Springer, 2008. – 590 p.

4. Плиговка, А.Н. Тонкопленочные интегральные RC-элементы островково-сетчатых столбиково-матричных на основе И наноструктур / А.Н. Плиговка, Г.Г. Горох // Наноструктуры в VII конденсированных средах: сборник научных статей Международной конференции«Фуллерены И наноструктуры В конденсированных средах», Минск, 9–12 июня 2013 г. / Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси; редкол.: П.А. Витязь [и др.]. – Минск, 2013. – С. 103–112.

5. Growth of Multioxide Planar Film with the Nanoscale Inner Structure via Anodizing Al/Ta layers on Si / A.M. Mozalev, A.J. Smith, S. Borodin, A. Plihauka, A.W. Hassel, M. Sakairi, H. Takahashi //Electrochimica Acta. $-2009. - N_{2} 54. - P. 935-945.$
О.С. Залыгина, В.И. Чепрасова Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ

В настоящее время по площади покрываемых деталей второе место занимает никелирование, уступая только цинкованию. Характерной особенностью процесса никелирования является большой объем потерь солей никеля с отработанными электролитами никелирования (ОЭН), которые отводятся в общую систему очистки. Согласно оценочным данным [1] для установки производительностью 1000 м²/год при средней толщине покрытия 18 мкм с отработанными растворами гальванического никелирования теряется 105 кг никеля. Кроме этого, никель характеризуется высокими канцерогенными свойствами и имеет низкие значения ПДК – 34 мкг/л в воде поверхностных водных объектов [2].

Поэтому целью работы является переработка отработанных электролитов никелирования с получением товарной продукции.

Для исследований были отобраны отработанные электролиты сернокислого никелирования ряда белорусских предприятий. Согласно заводским данным их основными компонентами являются NiSO₄, H₃BO₃, NaCl и блескообразующие добавки (Macrolux, Correctionsolution, RADO-57M, RADO-2, RADO-11и др.). Определить в ОЭН содержание SO₄²⁻, Cl⁻, Fe_{обш}, Fe³⁺и Fe²⁺ методами химического анализа не удалось вследствие мешающего влияния Ni²⁺. Концентрация ионов никеля в отработанных электролитах никелирования составила от 49,5 до 95,4 г/л, pH – от 3,2 до 5,3. Высокая концентрация хромофорных ионов никеля в ОЭН позволяет предположить возможность получения на их основе пигментов, что поможет не только решить задачу импортозамещения, но и снизить воздействие гальванического производства на окружающую среду.

Выбор реагентов для осаждения ионов никеля из отработанных электролитов сернокислого никелирования проводили с учетом состава используемых в настоящее время никельсодержащих пигментов, а также возможности наиболее полного извлечения Ni²⁺ из ОЭН. Поэтому в качестве осадителей использовались гидроксид натрия NaOH и фосфат натрия Na₃PO₄.

На основании литературных данных [3] и результатов потенциометрического титрования было установлено, что наиболее полное осаждение Ni^{2+} гидроксидом натрия NaOH наблюдается при pH>13. Проведенные дополнительные исследования в области высоких значений pH позволили установить оптимальное соотношение эквивалентов осадителя OH и катиона металла Ni^{2+} – 1,35.

Как свидетельствуют литературные данные [3] на осаждение ионов никеля гидроксидом натрия влияет не только значение pH, но и порядок смешения исходных реагентов, скорость дозирования осадителя, интенсивность перемешивания. Для исследования влияния этих факторов проводили осаждение Ni²⁺ из отработанных растворов электролитов сернокислого никелирования гидроксидом натрия при различных условиях: при прямом и обратном осаждении, различной скорости дозирования осадителя и интенсивности перемешивания. Проведенные исследования показали, что эти факторы не оказывают влияния на степень извлечения Ni²⁺ из ОЭН. Ключевую роль в данном случае играет значение pH.

Исходя из проведенных исследований, было выбрано прямое осаждение ионов никеля при мгновенном дозировании осаждающего раствора NaOH и быстром перемешивании как наиболее простой и быстрый способ. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием, отмывали от водорастворимых солей дистиллированной водой, высушивали при температуре 80°C. В полученных фильтратах контролировали содержание ионов никеля. Во всех случаях степень извлечения Ni²⁺ из ОЭН составляла более 99,9%.

Рентгенофазовый анализ полученных осадков свидетельствует об образовании смеси гидроксидов никеля сложного состава: $3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O$; $Ni_{1,945}O_3H_{0,815}$ и $Ni_2O_2(OH)_4$ зеленого цвета. Поскольку гидроксид никеля часто используется в силикатной промышленности (в производстве стекла и глазурей в качестве пигмента), где применяются высокотемпературные процессы, было исследовано поведение полученного материала при термообработке термогравиметрическим анализом. На термограмме полученного материала наблюдается два эндотермических эффекта при температуре 78 и 351°C. Первый связан с удалением физически связанной влаги, второй с разложением гидроксида никеля переменного состава с образованием оксида никеля NiO черного цвета, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

При использовании в качестве осадителя фосфата натрия интегральная кривая потенциометрического титрования имеет пологий характер, что может быть связано с образованием неустойчивых соединений, при которых равновесие системы устанавливается с течением достаточно длительного времени. Пологий ход интегральной кривой потенциометрического титрования не позволил точно определить интервал осаждения Ni²⁺ фосфатом натрия, поэтому эксперимент проводили в предполагаемом интервале осаждения при pH от 7,0 до 10,0, который соответствует соотношению эквивалентов осадителя PO_4^{3-} и катиона металла Ni²⁺ (N_{PO4}³⁻/N_{Ni}²⁺) от 0,7 до 1,8.

С помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа было установлено, что при pH < 7,5 (N_{PO4}^{3-}/N_{Ni}^{2+} <1) образуется октагидрат фосфата никеля Ni₃(PO₄)₂·8H₂O, а при pH≥7,5 (N_{PO4}^{3-}/N_{Ni}^{2+} ≥1) наблюдается образование натрий-никель фосфатов с различным соотношением натрия и никеля: NaNi₄(PO₄)₃, Na₄Ni₇(PO₄)₃, NaNiPO₄, Na₄Ni(PO₄)₂ и др. Это также подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Поскольку данные материалы предполагается использовать в качестве пигмента для керамических глазурей, то проводили их термообработку при температуре 1000°С, которая соответствует температуре обжига глазурованных керамических изделий. Согласно рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии основной фазой прокаленного при 1000°С образца является безводный ортофосфат никеля Ni₃(PO₄)₂, сопутствующей – пирофосфат никеля.

Все образцы, полученные при осаждении Ni²⁺ фосфатом натрия, характеризуются хромофорными свойствами зеленой и желтой цветовых гамм.

Наибольшее влияние на цвет полученных образцов оказывают ионы железа, которые могут присутствовать в качестве загрязняющей примеси в отработанных электролитах никелирования и обладают хромофорными свойствами. На основании исследований, проведенных на модельных электролитах никелирования с различным содержанием Fe^{3+} (от 0 до 2 г/л) было установлено, что в необожженных образцах независимо от вида осадителя увеличение концентрации Fe^{3+} приводит к смещению цвета получаемого пигмента из области зеленого в область желтого оттенка. При использовании в качестве осадителя гидроксида натрия содержание Fe^{3+} не влияет на цвет образцов после термообработки, т.к. образуется оксид никеля черного цвета. При использовании в качестве осадителя фосфата натрия цвет образцов после термообработки при повышении концентрации Fe^{3+} смещается из желтой области в коричневую.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод о возможности получения пигментов из отработанных электролитов никелирования. В качестве осадителей предлагается использовать гидроксид или фосфат натрия. При этом в зависимости от условий могут быть получены следующие пигменты (таблица):

	Ус	словия полу	учения		
	pН		Темпера-		
Осадитель	осаж-	N _{осадителя}	тура	Фазовый	Цвет
	дения	$/N_{Ni}^{2+}$	термообра-	состав	
			ботки, °С		
	более	1,35	80	$3Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O;$	зеленый
Гидроксид	13			Ni _{1,945} O ₃ H _{0,815} и	
натрия NaOH				$Ni_2O_2(OH)_4$.	
	более	1,35	350	NiO	черный
	13				
Фосфат	7,2	0,9	80	$Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	зеленый
натрия Nac(РОс)с	7,6	1,1	80	$Na_nNi_k(PO4)_m$	зеленый
1103(1 04)2	7,2	0,9	350	$Ni_3(PO_4)_2$	желтый

Таблица 1 – Пигменты, полученные из отработанных электролитов никелирования

Установлено, что при использовании в качестве осадителя гидроксида натрия степень извлечения Ni^{2+} составляет более 99,9%; в случае использования фосфата натрия степень извлечения Ni^{2+} не превышает 98,5%, вследствие чего остаточная концентрация ионов никеля в фильтрате составляет 0,098 – 2,128 г/л. Поэтому предпочтительно проводить осаждение ионов никеля гидроксидом натрия. В случае необходимости получения фосфата никеля после извлечения ионов никеля фосфатом натрия остаточное количество Ni^{2+} целесообразно осаждать также NaOH.

Полученные пигменты могут использоваться в керамической промышленности для получения цветных глазурей и мастик.

ЛИТЕРАТУРА

1 Лобанова, Л.Л. Технология утилизации никеля из отработанных растворов химического никелирования и ванн улавливания: автореф. диссертации на соискание степени кандтехн. наук., Киров, 2004.-22 с.

2 Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды от 30 марта 2015 г. №13 «Об установлении нормативов качества воды поверхностных водных объектов».

3 Faure C. Characterization of turbostratic α -nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO₄ solution / C. Faure, C. Delmas // J. Power Sources. – 1991. – vol. 35. – pp. 279-290.

Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр. БГУИР, Минск; И.И. Курило, доц., канд. хим. наук БГТУ, Минск; И.И. Кузьмар, канд. техн. наук; А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук; Н.В. Дежкунов, доц., канд. техн. наук; Н.В. Богуш, науч. сотр. БГУИР, Минск

ЗАКОНОМЕРНОСТИ МЕДНЕНИЯ В СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Тенденция к большей интеграции и миниатюризации изделий микроэлектроники, появление высокоплотных печатных плат с высоким соотношением толщины платы и диаметра отверстий особенно остро ставят проблему выравнивания металлизации на поверхности изделия и в отверстиях, обусловленную неоднородностью распределения плотности тока и, вследствие этого, неоднородными условиями диффузии, и катодной концентрационной поляризацией.

Для выравнивания градиента тока в отверстиях и на поверхности, приводящего к неравномерной металлизации, используются выравнивающие добавки, которые создают барьерный слой в местах наибольших градиентов, т.е. на поверхности и в углах, замедляя там осаждение металла, наращивание происходит в углублениях, что приводит к выравниванию поверхности [1]. Одним из основных приемов выравнивания металлизации, особенно при необходимости металлизации глухих отверстий, является нестационарный электролиз, позволяющий изменением только формы и параметров тока управлять электродными процессами и воздействовать на скорость осаждения, структуру и свойства покрытий. При импульсной металлизации с реверсом тока при обратном импульсе идет анодное стравливание металла на больших градиентах тока, то есть именно там, где произошло большое наращивание при прямом токе. Кроме того, происходит в интенсивное разрушение концентрационной катодной поляризации, что способствует обновлению раствора в прикатодном слое. Эффективным способом интенсификации обмена электролита является электроосаждение при воздействии ультразвука. Его роль будет возрастать при металлизации мелких отверстий (особенно глухих) с высоким аспектным отношением.

В работе исследовано влияние ультразвуковых колебаний (УЗК) и нестационарных режимов электролиза на физико-химические зако-

номерности процесса меднения в сульфатном электролите при различных концентрациях сульфата меди и серной кислоты в присутствии ионов хлора. Электроосаждение при воздействии ультразвуковых колебаний проводили с использованием экспериментальной ультразвуковой установки, включающей генератор УЗГ 53-22 с пьезокерамическим излучателем, работающим на частоте 36,7-38 кГц, мощность акустическая 15 Вт, потребляемая мощность 40 Вт, интенсивность 0,058-2,1 Вт/см².

Установлено, что ультразвук снижает катодную поляризацию процесса меднения, повышает предельный ток и допустимую плотность тока, а, следовательно, позволяет интенсифицировать процесс электроосаждения (рисунок 1).



Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики процесса меднения в сульфатных электролитах без добавок (а,б) и с комплексной выравнивающей добавкой (в) при различных концентрациях серной кислоты и сульфата меди: а - соответственно 180 и 80 г/л; б, в – 100 и 190 г/л

Ультразвук ускоряет процесс зародышеобразования и уменьшает размер зародышей (рисунок 2).



Рисунок 2 – Влияние интенсивности ультразвука на скорость зародышеобразования и радиус критического зародыша медных осадков.

Рассеивающая способность электролита характеризует равномерность распределения покрытия по поверхности детали и зависит от состава электролита и условий электролиза. Измерение рассеивающей способности по току (РСт) проводили в щелевой ячейке Молера с пятисекционным разборным катодом.

Исследовано влияние параметров периодического тока и ультразвука на рассеивающую способность сульфатных электролитов меднения, содержащих выравнивающие добавки. Осаждение проводили на высокочастотном источнике питания гальванической ванны импульсным током ИП 15-5, предназначенном для формирования в гальванической ванне импульсов тока положительной и отрицательной полярности. При исследованиях частота импульсного тока изменялась от 1 до 1000 Гц, амплитудная плотность тока – от 1 до 10 А/дм², длительность импульса и паузы – от 0,1 до 100 мс.

Результаты исследований приведены в таблицах 1 и 2. Установлено, что введение в состав электролита используемых выравнивающих добавок (солей третичных аминов) в целом не повышает рассеивающую способность. Ультразвук при малых интенсивностях (0,06-0,3 Вт/см²) может увеличивать РСт электролита, причем эффективность воздействия зависит от состава электролита и плотности тока.

	sticki politi ob mediteritin								
Электролит	i,	Интен-	РСт, %	Электролит	i,	Интен-	РСт, %		
	А/дм ²	сивность			А/дм	сивность			
		УЗК,			2	УЗК,			
		Bт/см ²				BT/cm^2			
Без добавок	1		32,09	Добавка №1	3	0,06	40,55		
Без добавок	2		38,5	Добавка №1	3	0,11	32,80		
Добавка №1	1		47,62	Добавка №4	2		27,26		
Добавка№1	2		38,54	Добавка №4	2	0,06	37,67		
Добавка №1	2	0,06	28,47	Добавка №4	2	0,11	29,46		
Добавка №1	2	0,11	50,46	Добавка №4	2	0,75	26,38		
Добавка №1	2	0,3	38,56	Добавка №4	3		33,35		
Добавка №1	2	0,7	21,73	Добавка №4	3	0,06	38,62		
Добавка №1	3		38,73						

Таблица 1 – Влияние условий электролиза на рассеивающую способность электролитов меднения

В сульфатном электролите меднения без выравнивающих добавок частота реверсированного тока (РТ) при соотношении τ_{np} : $\tau_{oбp}$ =10:1 не оказывает заметного влияния на РСт в отличие от электролита с доб. №3, когда рассеивающая способность увеличивается от 37% при 0,9 Гц до 48% при 180-1000 Гц. Реверсированный ток позволяет повысить РСт на 18-35% с увеличением плотности тока и при соотношении длительностей прямого и обратного импульсов τ_{np} : $\tau_{oбp}$ до 10-30:1. Положительное влияние на рассеивающую способность оказывает повышение плотности анодного тока, что позволяет увеличить равномерность покрытия и при низкой частоте РТ. На импульсном токе (ИТ) максимальная рассеивающая способность получена при частоте 100 Гц и скважности 1,25-2,5, изменение частоты в сторону уменьшения и увеличения привело к снижению величины рассеивающей способности.

Услови	я электро-		Условия электроосаждения			Условия электроосаждения				
і _{ср} , А/дм ²	РТ, т _{пр} :т _{обр} , мс	РСт,%	i _{cp} , А/дм ²	PT, τ _{np} :τ _{oбp} , мс	ИТ, т _и : т _{п,} мс	РСт,%	i _{cp} , А/дм ²	РТ, τ _{пр} :τ _{обр} , мс	ИТ, τ _и : τ _{п,} мс	РСт, %
	Без добаво	ĸ				С добавко	й № 3			
0,5		23,84	1,0			31,1	2,0		500:500	38,42
1,0		32,09	2,0			35,75	2,0		50:50	35,69
1,5		37,50	2,0	10:1		42,39	2,0		8:2	43,88
2,0		38,5	2,0	100:10		44,73	2,0		6:4	48,79
2,0	10:1	40,19	2,0	1000:100		37,22	2,0		0,6:0, 4	35,04
2,0	100:10	40,81	2,0	1:0,1		48,11	2,0		60:40	37,62
2,0	1:0,1	40,84	2,0	5:0,5		48,63	2,0		600:4 00	39,7
2,0	20:1	44,77	2,0	5:1		38,79	2,0		4:6	42,39
2,0	30:1	56,16	2,0	3:1		40,03	2,0		3:7	39,73
2,5/6,	20:1	37,73	2,0	20:1		46,67	3,0			44,15
5										
4/4	220:20	47,0	2,0	30:1		43,23	3,0	10:1		48,6
3,0		44,65	2,5/6,5	20:1		46,67	3,0	30:1		48,76
3,0	30:1	43,55	2,0		0,5:0,5	38,21	4/4	220:20		40,51

Таблица 2 - Влияние периодического тока на рассеивающую способность электролитов мелнения

Таким образом, установлено, что использование при электроосаждении медных покрытий ультразвукового стимулирования и периодического тока позволяет не только улучшить качество и структуру (рисунок 3), эксплуатационные свойства осадков, но и повысить равномерность распределения покрытия по поверхности.



а – электролит без добавок, ПТ, i=1 А/дм²; б – ПТ;в – РТ; г – РТ, УЗК, I =0,2 Вт/см²;д –ИТ, q=2, f=10 Гц; е –ИТ, q=2, f=100Гц; ж –ИТ, q=5, f=10 Гц; з – ИТ, q=5, f=100 Гц

Рисунок 3 – Влияние периодического тока на структуру медных покрытий из электролита с выравнивающими добавками, i_{cp}=2 A/дм²

ЛИТЕРАТУРА

1. Кушнер Л.К. Электрохимическое осаждение меди при формировании TSV-межсоединений интегральных схем / Л.К.Кушнер, А.А. Хмыль, И.И. Кузьмар, Л.И. Степанова, С.К Лазарук, А.В. Долбик // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2016, часть 4. – С.211-213

УДК 621.794.61

А.А. Касач, Г.М. Довгань, И.И. Курило, С.Л. Радченко, И.М. Жарский Белорусский государственный технологический университет

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ В СРЕДЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ

Электролитическое меднение является одним из наиболее распространенных гальванических процессов. Ценные физикомеханические свойства электроосажденной меди обусловили широкое применение этих покрытий. Несмотря на то, что процесс гальваномеднения уже успешно применяется в промышленности, до настоящего времени весьма актуальным остается вопрос об изыскании путей его интенсификации. Известно, что одним из наиболее перспективных средств интенсификации электрохимических реакций является наложения ультразвукового (УЗ) поля [1].

Целью данной работы является изучение влияния параметров УЗ поля на кинетические особенности осаждения и микротвердость медных покрытий, полученых из сернокислого электролита меднения с повышенной рассеивающей способностью.

В результате анализа литературных источников и ранее проведенных исследований [2] был выбран сернокислый электролит меднения с повышенной рассеивающей способностью следующего состава, моль/дм³: CuSO₄·5H₂O – 0,32, H₂SO₄ – 1,63. Микротвердость медных образцов определяли с использованием оптического микроскопа – твердомера AFRI - MVDM8. Поляризационные исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N. Генератором ультразвуковых колебаний являлся гомогенизатор ультразвуковой марки UP 200 Ht. Частота ультрозвуковых колебаний составляла 26 кГц, выходная мощность – 1-200 Bт. Определение рабочих плотностей тока проводили по тесту с использованием ячейки Хулла.

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые, полученные при воздействии УЗ поля объёмной мощностью 4 – 24 Вт/дм³. Анализ поляризационных зависимостей показал, что сонохимическое возде приводит к незначительному уменьшению поляризуемости катода в исследуемом электролите. При этом поляризуемость катода также снижается с увеличением мощности УЗ колебаний. Осцилляции тока, наблюдаемые на поляризационных кривых 2 – 5 при потенциалах отрицательнее 0,06 В (рисунок 1), обуславливаются, по-видимому, диффузионными ограничениями катодного процесса.





Варьирование параметров УЗ поля позволяет контролировать лимитирующую стадию катодного процесса и свойства получаемых покрытий. Представление на рисунке 2 данные показывают, что с увеличением мощности УЗ колебаний увеличивается предельная плотность тока разряда ионов меди. При электролизе в стационарном режиме предельный ток диффузии для исследуемого электролита составлял 4 А/дм².

Сонохимическая обработка за счет кавитационных явлений и чрезвычайно интенсивного перемешивания электролита позволяет существенно увеличить предельный диффузионный ток. Установлено, что при увеличении мощности УЗ поля от 4 до 24 Вт /дм³ (рисунок 3) наблюдается линейный рост предельного диффузионного тока от 4 до 13 А/дм², что, вероятно, обусловлено снижением концентрационной поляризации.



Рисунок 2 – Зависимость предельного диффузионного тока разряда ионов меди от мощности УЗ поля



В стационарных условиях качественные матовые медные покрытия формируются в диапазоне плотностей тока 0,5–3,5 А/дм². Сонохимическая обработка позволяет. Наложение УЗ поля мощностью 24 Вт/дм³ позволяет существенно увеличить рабочий диапазон катодных плотностей тока. При этом установлено, что с ростом плотности тока от 1 до 12 А/дм² микротвердость медных покрытий, полученных из сернокислого электролита, увеличивается более чем на 170%.

Анализ микрофотографий поверхности образцов, полученных без наложения УЗ поля ($i=2 \text{ A/дм}^2$) и с использованием сонохимической обработки (объёмная мощность 24 Вт/дм³, $i=12 \text{ A/дм}^2$), показал, что использование высоких плотностей тока способствует формированию медных покрытий с более мелкозернистой структурой (рисунок 4).



Катодная плотность тока, А/дм²: *a* – 2; *б* – 12. Рисунок 4 – Микрофотографии медных покрытий (х400)

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование сонохимической обработки способствует существенной интенсификации процесса гальванического меднения за счет повышения диапазона рабочих плотностей тока. Установлено, что повышение плотности тока приводит к формированию на катоде более мелкозернистых осадков меди, и, вследствие этого, способствует увеличению их микротвердости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинберг А. М. Ультразвук в химических и электрохимических процессах машиностроения / А. М. Гинберг. М.: Машгиз, 1962 – С 48.

2. Яскельчик В.В., Курило И.И., Крышилович Е.В., Касач А.А. Электрохимическое меднение сложнопрофильных изделий тезисы 81-й научной науч.-техн. Конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск,1-12 февраля 2017 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И.В. Войтов; УО БГТУ. Минск: БГТУ, 2017. – 168 с.

УДК 621.793

В.В. Жилинский, доц., канд. хим. наук; В.В. Чаевский, доц., канд. физ.-мат. наук; А.В. Романовская БГТУ, г. Минск

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМБИНИРОВАННЫЕ Ni-УДА/Мо–N-ПОКРЫТИЯ НА ТВЕРДОМ СПЛАВЕ

Одним из перспективных направлений создания композиционных материалов является получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) путем гальванического соосаждения частиц с металлическими покрытиями, показывающие высокие физикомеханические и электрохимические свойства [1]. В ряду модифицирующих добавок, включающем наноразмерные частицы, наибольшее практическое применение для модифицирования покрытий и поверхностных слоев получили ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА). Использование УДА, получаемых детонацией взрывчатых веществ, в качестве композиционного материала в электрохимических и химических металл-алмазных покрытиях приводит к повышению их износостойкости, твердости, коррозионной стойкости, существенной адгезии, резкому снижению коэффициента трения [2]. Перспективное направление использования КЭП такого вида – упрочнение инструмента.Вместе с тем безэлектролизное осаждение металлических покрытий – один из перспективных методов защиты от коррозии, поскольку позволяет получать практически беспористые, однородные по толщине покрытия на деталях сложного профиля [3].В настоящее время в машиностроении для повышения функциональных свойств деталей из конструкционных сталей: коррозионной стойкости, твердости, износостойкости – широко используются гальванические железные покрытия, покрытия сплавами железа и Ni-Р [4].Интерес к электрохимическим и химическим покрытиям Ni-P вызван уникальным комплексом присущих этим материалам физикохимических и механических свойств.

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 [5].

Поэтому целью данной работы было синтезировать на поверхности лезвий ножей фирмы Leitz (Германия) из твердого сплава WC – 2 вес.% Со [6] фрезерного инструмента комбинированным методом КИБ и гальванической обработкой Ni-УДА/Мо–N-покрытий и исследовать структуру, фазовый состав и механические свойства сформированных слоев.

В первую очередь, методом КИБ наподготовленную поверхность лезвий ножей фрез осаждались Мо–N-покрытия в два этапа – с предварительной обработкой ионами молибдена в вакууме 10^{-3} Па при потенциале подложки -1 кВ и последующим нанесением покрытий при токе горения дуги катода 180 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 подготовленные поверхности Мо-N-покрытия формировались Ni-УДА-покрытия двух типов. Химическое осаждение никеля проводили из раствора следующего состава: NiSO₄ · 7H₂O (200,0 г/л), NaCl(20,0 г/л), H₃BO₃ (20,0 г/л), Na₂H₂PO₂(25,0 г/л). Ni-УДА КЭП осаждалось с использованием экспериментальной установки с применением источника постоянного тока марки DCPOWERSUPPLYHY3005-3 в гальваностатическомрежиме электролиза при средней катодной плотности тока 0,8 $A/дm^2$ из электролита следующего состава: NiSO₄ · 6H₂O (250,0 г/л), NiCl₂·6H₂O (40,0 г/л), H₃BO₃ (30,0 г/л), сахарин (1,1 г/л), RA-DO 57M (6,0 мг/л). Процесс осаждения КЭП проводили при постоянном перемешивании электролита-суспензии. Уровень кислотности до значения рН 3,0 корректировался концентрированным раствором серной кислоты с помощью рН-метра рН-150. Покрытия осаждались при температурах 40-50°С. Толщина Ni-УДА-покрытий не превышала 10 мкм. 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 растворе и электролите составляла 1 г/л.

Фазовый состав полученных покрытий исследовался методом

рентгеноструктурного анализа (PCA) при помощи дифрактометра UltimaIV (Япония) в Cu-K_{α} излучении в скользящем режиме под углом 5°.

Микротвердость испытуемых покрытий определялась микротвердомером AFFRI-MVDM8 (Италия) по методу Виккерса с погрешностью ±15 HV при нагрузке 100 г. Оптический микроскоп микротвердомера использовался также для исследования морфологии поверхности образцов.

Измерение адгезионной прочности образцов с полученным Ni-УДА/Мо–N-покрытием проводилось на установке «скретчтестер»,принцип работы которого основан на методе склерометрии – царапании поверхности покрытия алмазным индентором (с радиусом закругления 0,5 мм) при пропорционально возрастающей нагрузке и определении критической нагрузки, при которой происходит отрыв или разрушение покрытия. Скорость движения индентора была 20 мм/мин, максимальная нагрузка на индентор в конце трека достигала 150 Н.Адгезионная прочность оценивалась по величине критической нагрузки.

На основании РСА рентгенограммы сформированного Ni-УДА/Mo–N-покрытия(рис. 1), которое показывает широкое галло в области 2θ, равном 40–54° и наличие отдельных пиков областях 2θ 31–36° и 64–99°, можно утверждать о формировании отдельных фаз никеля α-Ni, Ni-УДА, Ni₃Pc тетрагональной решеткой, молибдена α-Мо и Mo₂Nc тетрагональной решеткой.



Рисунок 1 – Рентгенограмма покрытия Ni-УДА КЭП/Мо-N

Ni-УДА/Мо–N-покрытия имеют характерную структуру, формируемую кластерами наноалмазов (рис. 2) [7]. Микрорельеф поверхности слоя Ni-УДА КЭП (рис. 2а) имеет более выраженный в сравнении с Ni-УДА (рис. 2б) характер.





Рисунок 2 – Оптический снимок поверхностей покрытий: (a) Ni-УДА КЭП/Мо–N, (б) Ni-УДА/Мо–N

Значения микротвердости Ni-УДА КЭП/Мо–N- и Ni-УДА/Мо–Nпокрытий практически одинаковы и составляют 162 HV и 186 HV. Значение микротвердости твердого сплава WC – 2 вес.% Со составило 10700±90 HV.

Согласно полученным экспериментальным данным трибологических испытаний Ni-УДА/Мо–N-покрытий на скретч-тестере при достижении нагрузки 40±1 Н происходит разрушение покрытия (рис. 3).



Рисунок 3 – (а) Кривая микроскретча и снимки скретч-трека образца, (б) Оптический снимок скретч-трека Ni-УДА/Мо–N-покрытия

Сравнение полученного значения критической нагрузки с литературными данными [8] показывает, что прочности сцепления покрытия с твердосплавной основой достаточно высокая.

Таким образом, разработаны технологии нанесения комбинированных двухслойных Ni-УДА/Мо–N-покрытий двух типов для упрочнения поверхности лезвий твердосплавных ножей дереворежущего инструмента. Установлено, что комбинированное покрытие с химически осажденным никелем с УДА (Ni-УДА/Мо–N)имеет достаточно высокую адгезию с твердосплавной основой и состоит из отдельных фаз α-Ni, Ni-УДА, Ni₃P, α-Mo и Mo₂N.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кубрак П.Б., Дроздович В.Б., Жарский И.М., Чаевский В.В. Электрохимическое осаждение и свойства композиционных никелевых покрытий, содержащих углеродные наноматериалы // Гальванотехника и обработка поверхности, 2012. – Т. XX, № 2. – С. 43–49.

2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детанационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии, 2001. – Т. 70, № 7. – С. 687–708.

3. Какарека А.С., Врублевская О.Н., Воробьева Т.Н.Химическое осаждение пленок Ni-W-P и Ni-P на алюминий как способ защиты алюминия от коррозии // Вестник БГУ, 2011. – Сер. 2, № 1. – С. 18–22.

4. Функциональные покрытия на основе сплавов железа / С. С. Попова [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности, 2001. – Т. 9, № 1. – С. 34–39.

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

6. Influence of high energy treatment on wear of edges knives of wood-cutting tool / V. Chayeuski [et al.] // MM Science Journal, 2016. – no. 6. – pp. 1519–1523.

7. 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.

8. The effects of the H/E ratio of various Cr-N interlayers on the adhesion strength of CrZrN coatings on tungsten carbide substrates / Hoe-Kun Kim [et al.] // Surface & Coatings Technology, 2015. – no. 284. – pp. 230–234.

УДК 621.793

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОАКСИАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ОБРАБАТЫВАЕМОГО ИЗДЕЛИЯ И ПРОТИВОЭЛЕКТРОДА НА РАВНОМЕРНОСТЬ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНЫХ ЭЛЕК-ТРИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ

Качество и свойства электролитических осадков определяются равномерностью распределения металла по толщине слоя на поверхности покрываемых изделий. Фактическая плотность тока и толщина покрытия на различных участках катода различны (на одних больше средних значений, на других – меньше). Это отрицательно сказывается на антикоррозионных, защитных, механических и других свойствах покрытия, поскольку на отдельных участках толщина покрытия может быть меньше допустимых значений [1]. Факторы, влияющие на их распределение можно разделить на две основные группы: электрохимические и геометрические – размеры и форма электродов и электролизеров, расположение электродов относительно друг друга, а также стенок электролитической ванны.

В данной работе исследуется влияние коаксиальной системы обрабатываемого изделия и противоэлектрода на равномерность нанесения гальванических покрытий с использованием импульсных электрических режимов. Рассеивающая способность определяется как способность электролита перераспределять ток в электролизере, так как фактическое (вторичное) распределение тока, зависящее от состава электролита и режима электролиза, всегда отличается от первичного, обусловленного только соотношением геометрических параметров [2].

Схема расположения электрода-образца относительно противоэлектрода-анода в ванне обработки представлена на рисунке 1. Первоначально электрод-образец располагался соосно с анодомпротивоэлектродом в центре ванны (положение 1), следующее положение характеризовалось смещением оси электрода-образца на 25 мм относительно центра (положение 2), в третьем положении расстояние от центра электрода-образца до образующей анода-противоэлектрода составляло 9,6 мм (положение 3). Для измерения толщины покрытия по высоте электрода-образца выбирались точки с шагом 5 мм от торца образца.



Рисунок 1 – Схема расположения электрода-образца относительно противоэлектрода-анода в ванне обработки

При оценке параметров электрохимических процессов формирования покрытий применяются численные методы интегрирования краевой задачи для потенциала электролита в области между электродами и толщины наносимого покрытия на постоянном токе, в частности, программа Comsol. Графические результаты программы Comsol с расчетом распределения электрического потенциала и толщины покрытия в системе двух круглых коаксиальных электродов с использованием постоянного тока представлены на рисунках 2 и 3.



Рисунок 2 – Конфигурация электрического потенциала электролита при смещении осей электродов



Рисунок 3 – Толщина цинкового покрытия при смещении осей электродов 40,4 мм

Экспериментальные исследования влияния импульсных электрических режимов проводились при следующих параметрах: материал образцов – низкоуглеродистая сталь СтЗ; диаметр электродаобразца – 9,2мм, диаметр противоэлектрода – 100 мм; площадь образцов – 0,09 дм²; амплитудная плотность тока импульсов – до 8,5 А/дм²; отношение амплитуд отрицательного и положительного импульсов – 100%; период следования импульсов – 2,0 мс; длительность положительных импульсов – 0,2 мс; длительность отрицательных импульсов – 1,2 мс. Обработку выполняли в цинкатном электролите следующего состава: NaOH – 80 г/л; ZnO – 10 г/л [3].

Температура электролита находилась в пределах 25±3°С. Продолжительность обработки всех образцов составляла 600 с. Контроль и запись формы импульсов тока осуществлялись запоминающим цифровым осциллографом C8-46/1. Измерение толщины покрытия осуществлялось толщиномером «Константа К5». Плотность тока при нанесении покрытия на постоянном токе составляла 0,55 А/дм², при большей плотности тока наблюдалось значительное дендритообразование и снижение качества покрытия.

Результаты измерений толщины покрытия в зависимости от взаимного положения электродов при покрытии на постоянном токе представлены в таблице 1.

Параметр	Смещение 0 мм	Смещение 25 мм	Смещение 40 мм
Точка	Средняя толщина, мкм	Средняя толщина, мкм	Средняя толщина, мкм
1	5,4375	10,6875	8,5
2	5,5	9,1875	4,5625
3	5,0625	6,6875	4,4375
4	5,0625	8,625	5,6875
Среднее значение толщины	5,265625	8,796875	5,796875
покрытия, мкм			
Разница в толщине	-7%	-60%	-92%
покрытия для точек 1 и 3, %			
Среднеквадратическое	Среднеквадратическое 0,235932326		1,887717289
отклонение толщины			
покрытия, мкм			

Таблица 1

Результаты измерений толщины покрытия в зависимости от взаимного положения электродов при покрытии на импульсном токе представлены в таблице 2.

Таблица 2

Параметр	Смещение 0 мм	Смещение 25 мм	Смещение 40 мм	
Точка	Средняя толщина, мкм	Средняя толщина, мкм	Средняя толщина, мкм	
1	7,75	10,25	10,25	
2	7,3125	10,3125	10,1875	
3	7,8125	11,0625	10,1875	
4	7,9375	10,8125	10,0625	
Среднее значение толщины	7,703125	10,609375	10,171875	
покрытия, мкм				
Разница в толщине	1%	7%	-1%	
покрытия для точек 1 и 3, %				
Среднеквадратическое	0,271833091	0,393220544	0,078644109	
отклонение толщины				
покрытия, мкм				

Заключение

По результатам выполненных исследований установлено, что при импульсном токе обеспечивается существенное снижение влияния расположения образца на толщину покрытия в коаксиальной системе электродов – отличие толщины покрытия в наиболее близкой к аноду точке 1 и наиболее удаленной точке 3 составляют 1% для смещения от оси 0 мм, 7% для смещения от оси 25 мм и -1% для смещения от оси 40,4 мм. Кроме того, использование импульсного тока позволяет повысить плотность тока покрытия с 1 А/дм² до 8,5 А/дм² и получить увеличение толщины покрытия с 5,8 мкм до 10,2 мкм без образования дендритов. Использование импульсных режимов для коаксиальной системы с диаметром противоэлектрода 100 мм обеспечивает уменьшение неравномерности толщины покрытия: при смещении образца от оси на 25 мм – с 60 % до 7 %, при смещении образца от оси на 40,4 мм с 92 % до 1 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. - М.: Химия, 1979. - 351 с.

2. Андреев И.Н., Межевич Ж.В., Зотеев К.А.Моделирование распределения тока при электрохимической обработке и нанесении покрытий с использованием подвесочной оснастки. // Учебное пособие.- Казань, 2006

3. Исследование и разработка процессов нанесения гальванических покрытий с использованием миллисекундных импульсных электрических режимов / Ю.Г. Алексеев, В.С. Нисс, А.Ю. Королёв, А.Э. Паршуто // Технология - Оборудование – Инструмент – Качество : тезисы докл. 32-й междун. научн.-практич. конф. (Минск, 7-8 апреля 2016 г.) / редкол.: В.К. Шелег (отв. ред.) [идр.]. – Минск: Бизнесофсет, 2016, - С. 17 – 18. А.Ф. Минаковский, В.И. Шатило, В.Г. Карчевская, А.А. Черник, П.Б. Кубрак, Е.В. Копач Белорусский государственный технологический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ ЖИДКИХ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ NP УДОБРЕНИЙ

В современном аграрном комплексе быстрыми темпами растут объемы применения жидких удобрений. Этим удобрениям не негативные свойства. слеживаемость, характерны такие как гигроскопичность, сегрегация, присущие твердым формам удобрений. Их транспортировать, хранить И вносить удобно В почву. Возможность смешения компонентов на месте потребления позволяет получать жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) различные по составу и соотношению действующих веществ.

Несмотря на то, на современном рынкевыбор жидких комплексных удобрений достаточно широк и разнообразен, ученые разных стран активно ведут исследования в области разработки новых видов ЖКУ.

Составы жидких удобрений должны отвечать ряду требований, таких как низкая температура кристаллизации, высокое содержание питательных элементов и низкая коррозионная активность по отношению к углеродистой стали.

Одним из новых видов ЖКУ являются азотно-фосфорные серосодержащие удобрения. На обедненных серой почвах Беларуси таких ЖКУ будет способствовать применение повышению сельскохозяйственной урожайности И улучшению качества продукции. Кроме того, фосфатсодержащие растворы обладают ингибирующим действием по отношению к углеродистым сталям, что позволяет предположить, что такие жидкие удобрения будут обладать невысокой коррозионной активностью.

Авторами проведены исследования фазового состояния системы $(NH_4)_2SO_4$ -CO $(NH_2)_2$ -NH₄H₂PO₄-H₂O (AS – U – MAP – W) при 0⁰C. На основании полученных результатов были предложены следующие марки ЖКУ: 9:1:0:3(S) и 6:1:0:1(S), соответствующие водным растворам состава: 28,24%AS, 28,15% U, 3,59 % МАР, 40,02% W и 14,015% AS, 33,58% U, 7,29%MAP, 45,11 % W. Данные марки были выбраны на основании минимального содержания воды и максимальногосодержания питательных элементов.

Разработка новых составов ЖКУ влечет за собой необходимость проведения комплекса исследований их свойств, в первую очередь их коррозионной активности.

Исследование коррозионной активности ЖКУ проводили на образцах из стали марки СтЗ весовым методом.

Весовой показатель коррозии K_m (г/м²·ч) рассчитывали по формуле:

$$K_{\rm m} = \Delta m / (S^{\cdot} \tau), \qquad (1)$$

где Δm – изменение массы корродирующего металла, г; S – площадь поверхности коррозии, м²;τ – время испытаний, ч.

Глубинный показатель П (мм/год), характеризующий глубину проникновения коррозионного разрушения в течение определенного времени, рассчитывали по формуле:

$$\Pi = K_{\rm m} \cdot 8,76 \,/\rho, \tag{2}$$

где ρ – плотность корродирующего метала, г/см³; 8,76 – коэффициент, учитывающий перевод единиц измерения.

При проведении коррозионных исследований весовым методом установлено, что весовой показатель коррозии для исследуемых стальных образцов снижается со временем испытания с 0,38 г/м²·ч после 3 часов выдержки в растворе NP удобрений до 0,082 г/м²·ч после 168 ч выдержки. При более длительных испытаниях весовой показатель коррозии практически не изменяется, что связано с образованием защитной пленки на поверхности образцов, состоящей продуктов коррозии. В этом случае, наиболее вероятно, скорость коррозии диффузионными ограничениями определяется образующемся пассивном слое. Глубинный показатель при этом составляет 0,42 мм/год для 3 часов испытаний и 0,09 мм/год для 168 часов. Соответственно балл стойкости исследуемой стали изменяется с 6-го до 4-го при длительной выдержке в среде NPудобрений.

Таким образом, NP удобрения являются довольно коррозионноактивными средами и для снижения скорости коррозии стали в таких растворах необходимо применение комплекса мероприятий, направленных на защиту контактирующей поверхности от вредного воздействия компонентов ЖКУ. Такими мероприятиями могут быть: введение ингибитора в коррозионную среду, а также нанесение защитных покрытий на контактирующий металл.

А.А. Хмыль¹, проф., д-р техн. наук; И.И. Кузьмар¹, канд. техн. наук; А.М. Гиро, канд.физ.-мат.наук; Д.В. Шелег¹, магистрант, Д.Я. Гусаков², гл. инженер (¹БГУИР, г. Минск, ²ООО «СЕОМ электро»)

СЕРЕБРЕНИЕ КОНТАКТНЫХ ДЕТАЛЕЙ, РАБОТАЮЩИХ В ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ КОМПЛЕКТНЫХ РАСПРЕДИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВАХ

В промышленности для изготовления электрических контактов широко применяются в качестве основы такие металлы как медь и сплавы на ее основе, которые для улучшения функциональных свойств покрываются электрохимическими покрытиями. Благодаря низкой стоимости, высокой электропроводности и коррозионной стойкости, хорошей паяемости как на низковольтные, так и на высоковольтные контакты наносят серебряные покрытия. Но требования, которые предъявляются к покрытиям высоковольтных контактов, являются более жесткими, так как они должны надежно работать в условиях электрической эрозии и повышенных температурных полей, которые возникают при размыкании и замыкании таких контактов.

Контактные детали для высоковольтных устройств в процессе их изготовления проходят ряд технологических операций, под действие которых существенно изменяется структура и эксплуатационные свойства применяемых материалов: образование высокоразвитой поверхности в виде заусенец, повышение внутренних напряжений, укрупнение зерна, образование жировых и оксидных пленок. Перед нанесением функциональных электрохимических покрытий все дефекты и загрязнения на их поверхности должны быть удалены для обеспечения высокой адгезионной прочности и надежной работы в течение заданного периода времени. Одним из путей повышения точности, надежности, износо- и коррозионной стойкости прецизионных сопряжений является выбор оптимального способа финишной обработки контактирующих поверхностей и подвижных сопряжений, от характера и качества которой во многом зависит качество формируемых гальванических покрытий.

Методом атомно-силовой микроскопии (ACM) было исследовано влияние метода полирования латуни и меди на микрогеометрические параметры поверхности контактных деталей. Химическое и электрохимическое полирование осуществляли в стандартных растворах [1], а электролитно-плазменную обработку (ЭПО) – в водном растворе солей натрия и аммония, нагретом до 80-90°С при рабочем напряжении 275 В в течение 5 минут. Анализ полученных данных (табл. 1) показывает, что механическое полирование поверхностей детали обеспечивает получение наименьших значений высотных параметров, но при этом на ней отчетливо наблюдаются следы прохождения абразивного инструмента. В то же время контактное сопротивление для этих образцов на порядок выше, чем для образцов, полученных другими способами обработки, что можно объяснить наличием на поверхности загрязнений в виде адсорбционных пленок, а также повышением внутренних напряжений в поверхностном слое [2].

napamerph nobepanoeth sarynn 3102 n megn wit								
	Среднеквадра-		Максимальная		Средний угол			
_	тичная высота		высота микроне-		наклона микро-			
Вид	микрон	неровно-	ровностей,		профиля,			
обработки	сте	й, нм	HM		град			
	Л62	M1	Л62	M1	Л62	M1		
Исходная	157.0	120.0	22.9	20.1	247	22.0		
поверхность	137,9	150,9	55,0	29,1	24,7	22,0		
Механическое	3.76	A 11	1 17	6.5	1.8	18		
полирование	3,20	4,11	4,47	0,5	1,0	1,0		
Химическое	58 7	23.2	11 35	83	69	75		
полирование	50,7	23,2	11,55	0,5	0,7	7,5		
Электрохимическое	5 74	7 /	7 94	Q 1	1.6	1,8		
полирование	5,74	7,4	7,94	0,1	1,0			
Электролитно-								
плазменная	3,4	5,9	4,46	6,9	11,6	10,3		
обработка								

Таблица 1 – Влияние вида обработки на микрогеометрические параметры поверхности латуни Л62 и мели М1

При химическом полировании происходит некоторое сглаживание поверхности по сравнению с исходной, но она значительно грубее, чем при механическом полировании. На поверхности также можно заметить границы отдельных зерен, так как на этих участках химическое действие растворов происходит наиболее активно.

При электрохимическом полировании под влиянием электрического тока поверхность становится более гладкой, так как удаление металла происходит не только по границам зерен, но и по самому кристаллу.

Погружение полируемого изделия под высоким напряжением в электролит приводит к тому, что между отдельными участками поверхности и другим электродом, находящимся в электролите, возникает электрический разряд. Высокая температура в области разряда

приводит к микроиспарению металла на границе раздела между вершинами микровыступов и электролитом. Поверхность изделия покрывается парогазовой оболочкой и электрические разряды происходят уже между этой оболочкой, не имеющей кристаллической шероховатости, и обрабатываемой поверхностью, что и приводит к процессу полирования. Если критерием гладкости поверхности считать достижение минимальных отклонений высоты и максимальной пологости топографии, то на основании полученных данных можно утверждать, что ЭПО является более эффективной подготовительной операцией перед нанесением электрохимических покрытий по сравнению с другими методами обработки латуни и меди. Кроме того, в качестве электролитов при этом используются водные растворы экологически безопасных недорогих веществ; отсутствует И контактномеханическое воздействие на деталь во время обработки, имеется возможность совмещения, травления, удаления загрязнений и полирования, снижение внутренних напряжений в поверхностных слоях детали.

Для проведения исследования функциональных свойств на тестовые образцы из меди, прошедшие подготовительные операции, включая ЭПО, наносили серебряные слои толщиной 6 мкм. Осаждение проводилось в железистосинеродистом электролите следующего состава, г/л: AgNO₃- 30-50, K₄Fe(CN)₆- 50-100, KCNS- 60-120, K₂CO₃- 20-40 при температуре $20\pm5^{\circ}$ C в условиях нестационарного электролиза. Использование импульсно-реверсных токов является, как известно, наиболее эффективным, так как при этом формируется мелко-кристаллическая и плотноупаковая структура наносимых слоев с высокими топографическими и эксплуатационными свойствами [2].

Структурная электрическая схема программируемого источника питания (ПИП) приведена на рис. 1. Он предназначен для генерирования импульсов, током до ±5А и напряжением до ±15В при нанесении однослойных и многослойных функциональных покрытий и обеспечивает автоматизированное управление электролизом по заранее составленной программе, хранящейся в памяти микропроцессорного модулся устройства или созданной с помощью персонального компьютера. Осциллограмма напряжения на выходе ПИП показана на рис.2.

Анализ данных исследований, приведенных в табл. 2, показывает, что и способ подготовки и способ осаждения покрытий оказывают сложное влияние на все функциональные свойства контактных деталей. Учет этого влияния позволяет расширить возможности управления процессом и оптимизировать технологию осаждения покрытий для конкретных целей.



Рисунок 1 – Структурная схема ПУ, ее описание и возможности программирования режимов



Рисунок 2 – Осциллограмма напряжения на выход программируемого источника питания

Использование электролитно-плазменной обработки для реальных контактов типа «тюльпан», устанавливаемых в высоковольтную ячейку КРУ-0.5-ЭМ, и последующее серебрение импульснореверсными токами позволило увеличить гарантированную работоспособность ячейки с 2000 до 2600 переключений и снизить контактное сопротивление на 18%.

nonportani na nx wy nxunonaronoice edone roa								
Рил	Фор-	Микро	Износостой-	Контактное со-				
Бид	ма то-	твердость	кость, W, 10 ⁻⁶	противление,				
обработки т	ка	Нм, мн/м ²	HM ³	R _k , мкОм				
Механическое	ПТ	940	4,11	29,3				
полирование	ИТ	4450	1,92	34,3				
	PT	1300	2,17	31,1				
Химическое	ПТ	870	4,62	17,3				
полирование	ИТ	1280	4,07	21,7				
	PT	1250	3,77	19,5				
Электрохимическое	ПТ	905	3,95	17,5				
полирование	ИТ	1310	3,28	20,9				
	PT	1260	2,90	19,7				
Электролитно плаз-	ПТ	910	2,11	14,3				
менная	ИТ	1330	1,89	16,7				
обработка	PT	1280	1,51	13,9				
-				, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,				

Таблица 2 – Влияние методов подготовки и формирования серебряных покрытий на их функциональные свойства

*AgNO₃ – 40 г/л: $i_k = 0,3$ А/дм² $i_k^{HT} = 3$ А/дм² (q = 10, f = 1 Гц) $i_k^{PT} = 3$ А/дм² (q = 10, f = 1 Гц, $\frac{i_k}{i_a} = 5$)

ЛИТЕРАТУРА

1 Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление т полирование металлов / Под ред. Вячеславова П.М. – Л.: Машиностроение, 1985. – 101 с.

2 Хмыль, А.А.Гальванические покрытия в изделиях электроники / Хмыль А.А., Ланин В.Л., Емельянов. Минск: Интегралполиграф, 2017. – 480 с.

УДК 66.087

G. Steude, student, TUD, Dresden V.V. Zhylinski, assoc. professor, Ph.D. H.N. Supichenka assoc. professor, Ph.D. Technische Universität Dresden, 01069, Dresden, Belarusian State Technological University, Minsk, 220006, Belarus

ELECTROCOAGULATION OF FLUORIDE FOR CLEANING WATER

Electrocoagulation is used as an electrochemical water treatment whereby sacrificial anodes corrode to release active coagulant precursors (usually aluminum or iron cations) into solution. The accompanying electrolytic reactions evolve gas (e.g. hydrogen) at the cathode. Electrocoagulation has a long history in research to remove water contaminants but is has never been accepted as a mainstream water treatment technology [1]. The new approach of the will overcome issues such as comparably high energy use, inefficient reactor design/operation and electrode reliability which until now prevented a sustainable large scale market transfer of electrocoagulation systems. Recently there is a growing need for small-scale decentralized and environmentally friendly water treatment facilities which is represented by the electrocoagulation [1].

In our work [2] for the removal of pollutants such as fluoride, phosphate and even heavy metals such as arsenic the system will be extended by using the process of electrocoagulation. The created cations later adsorb pollutants in the water and coagulate to large flocs. The flocculants/coagulants are subsequently removed mechanically by filtration. The maintenance of the unit is very simple. Compared to conventional treatment units a great reduction of waste material can be realized by deployment of an electrocoagulation unit which is potentially even applicable for waste water treatment. The reduction of waste material is possible because operating conditions and parameters can be adjusted in such a way that only the necessary amounts of reactants are generated at the electrode.

The main goal is the development of a solar powered unit for removal of fluoride, phosphate and other pollutants based on electrocoagulation [3, 4].In other, people in many African regions without electricity have to use drinking water with pollution of fluoride from mining industry and agriculture every day. Therefore, our method of electrocoagulation for fluoride removal has to be developed to ensure the access of clean drinking water in these especially rural regions of Africa.

The electrocoagulation experiment took place twice. In both an electrolyte concentration of 2 g/l sodium chloride and 40 mg/l fluoride was used but the amount of the solutions was different. Within about 2 hours a system of graphite an iron electrodes were supplied with electrical power (15 mA). In regular intervals current and voltage were recorded and samples were taken (Tabl.1).

			<u> </u>
Time [min]	Voltage [mV]	Current [mA]	Observations
15	-227,7	15	5 min red/brown
30	-249,9	15	flocs
45	-371,2	14	40 min solutions
60	-385,8	15	green colored
75	-528	14	60 min solution dark
90	-531	14	green to blue
115	-528	13	90 min solution light
120	-526	13	blue

Table 1 – Record of current, voltage and observations during electrocoagulation

The iron anode showed its release of Fe^{3+} already after about 5 min. The testing solution turned into a green to blue color after about 40 minutes.

Analysis of floride consentraton was cared out by potential measurement with using floride selective electrode. The calibrations solution with differend consentration of $F^-(45 \text{ ml})$ were mixed with 5,0 ml EDTA buffer solution (Fig 1). As you can see in the calibration plot there are two possible calibration functions.



Figure 1 – Calibration dependence of E(mV) on pc(F) for floride selective electrode.

Each probe (8,0 ml) after electrocoagulation was mixed with 5,0 ml EDTA buffer solution and dilutes to 50,0 ml with distilled water (Tabl. 2.)

G 1			Y = 14,3x - 446,5			
Sample	E [mv]	pc (F)	c(F) [mol/l]	Dilution difference* c(F) [mol/l]	β(F) [mg/l]	β(F) [mg/l]
30 min	-401	3,0000	0,00100	0,005625	106,9	70,3
60 min	-397	3,444444	0,000359	0,00202152	38,4	36,9
90 min	-397	3,444444	0,000359	0,00202152	38,4	36,9
120 min	-397	3,44444	0,000359	0,00202152	38,4	36,9

 Table 2 – Measurements of floride consentraton and calculation with the two functions of floride selective electrode

*45 ml (calibration)/8,0 ml (sample) = 5,625

As you can see from table 2 the analysis is too less sensitive. The recovery is higher than the actual concentration of fluoride after 30 min that can be caused by influence of Fe^{2+} ions in solutions. Nevertheless after 60 min electrocoagulation the increasing potential shows a decreasing concentration of fluoride to 36,9-38,4mg/l that shows the sorption of F⁻ ion on surface of large flocs which start to form only after 40 min electrocoagulation. However, if we continue electrocoagulation the concentration of fluoride does not change because the process of coagulation has finished until 60 min of electrolysis.

For electrocoagulation experiment, a decreasing concentration of the solution could be determined. Possible reasons could be the increased amount of used testing solution and incomplete oxidation of iron to Fe^{2+} (shown by the green to blue color of the solution after about 40 min). These conditions allow increasing the concentration of Fe^{2+} , their transfer to Fe^{3+} and formation of large flocs, finally, and it improve removing of F^- ion.

REFERENCES

1. Holt P.K., Barton G.W., Mitchell C.A. // Chemosphere – 2005. – № 59. – P. 355–367.

2. Feistel U., Otter P., Kunz S., Grischek T., Feller J. // Journal of Water Process Engineering. – 2016. – №14. – P. 77-85.

3. Emamjomeh M.M., Sivakumar M. // Journal of Environmental Management. – 2009. – N_{2} 90. – P. 1663-1679.

4. Emamjomeh M.M., Sivakumar M. // Eighth Annual Environmental Engineering Research Event, Australia. – 2004. – P. 263-274.

UDK 66.087

R.D. Apostolova, senior researcher Scientific Research Laboratory of Chemical Power Sources of Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, 49005, Ukraine

THIN-LAYER CO-DOPED LIMN₂O₄ SPINEL COMPOSITE WITH CARBON NANOTUBES FOR LITHIUM-ION BATTERIES AT LOW TEMPERATURE

With technical progress development the demand for high energy autonomous power sources particularly for lithium-ion batteries (LIB) increases. Success of LIB basic research and practice applications are regarded as conspicuous progress in the electrochemistry of last decades. However it is necessity in LIB improvement with aim of their cost decrease and play for safety. Alternative to expensive and toxicity $LiCoO_2$ used generally in LIB is low price and toxicity $LiMn_2O_4$ spinel. Along with merits of $LiMn_2O_4$ spinel it possesses the demerits it inter alia is the low discharge rate and the decrease of discharge capacity of $LiMn_2O_4$ during cycling particularly at the low temperatures.

In our works [1, 2] well-directed efforts on the improvement of the discharge characteristics LiMn_2O_4 spinel were carried out. The positive effect was achieved with LiMn_2O_4 , carbon nanotubes (CNT) compositions which were madden by mechanical embedding of the mixture of LiMn_2O_4 spinel powder with CNT (90:10% mass) into Al-matrix. The high coulomb efficiency of thin-layer composite electrode (0.5-0.8 µm) performance in redox reaction with Li observes as the result of an increase of composite conductivity [1]. The discharge capacity of LiMn_2O_4 , CNT-electrodes in the first cycles reaches to 117-119 mAh·g⁻¹ at discharge rate of 1 C (98-100 mAh·g⁻¹ at 22.4 C) and cycling continued at high discharge rate during more than 500 charge-discharge cycles at T=290-298 K.

The improvement of discharge characteristics of LiMn₂O₄ compositions with CNT is achieved by Co-doping of $LiMn_2O_4$ [2]. Surface Co-doping promotes to increase of electro conductivity of pressed LiMn₂O₄ spinel at temperatures of 293 and 323 K. The advantage of Co-doped LiMn₂O₄ in composition with CNT over one's without Co is shown in the increase of cyclic efficiency and the rate of Li^+ intercalation/deintercalation. Discharge capacity of Co-doped LiMn₂O₄, CNT-electrodes at rate of 40 C and T=293-298 K is equal to 75% (90 mAh·g⁻¹) of one obtained in the first cycle. The capacity of LiMn₂O₄, CNTelectrodes without cobalt reaches as soon as 80 mAh·g⁻¹ at 20 C. Satisfactory cycling performance of Co-doped LiMn₂O₄,CNT-electrodes was obtained at 1 C and low temperature (258 K). At same time their high discharges characteristics change for the worse at low T=273, 258 K when the charge rate increased to 10 C. Low temperature investigations of LIB become necessary with increased requirement of their effective operation at low temperature for various applications. The preceding investigations considered not profoundly low temperature effects. The interest to low temperature behavior of LIB with carbon anode becomes recently rise after aircraft with the 787 Dreamliner. The catastrophe was caused by Li-dendrite short circuit in LIB at low temperature [3]. At low temperature lithium plating in LIB becomes negatively affected by resistance of charge transfer R_{ct} and blocking characters of surface film [4]. The cell over potential rises quickly leading to lithium deposition on carbon electrode surface instead Li-intercalation into carbon. It promotes to the dendrite formation. When the surface abnormal littiation becomes possible on the carbon anode the LIB system operates as Li accumulator. The investigations of Co-spinel, CNT/Li accumulator system presents as actual one for the understanding of high cell polarization at low temperatures.

It was begin the exposure of the causes of discharge capacity decrease of Co-doped LiMn_2O_4 , CNT-electrodes in redox reaction with lithium at the long cycling and low temperatures. In the work it was attempt to analyze of relationship of galvanostatic charge-discharge curves, cycling voltammograms (CV) and impedance characteristics (IS) of thin-layer Codoped LiMn_2O_4, CNT-electrodes.

Co-doped LiMn₂O₄ spinel was synthesized and used in thin-layer electrodes. Surface Co-doping of LiMn₂O₄ spinel (LiCo_{0.04}Mn_{1.96}O₄) was produced by the thermal treatment of stoichiometric mixture (98:2%) of LiMn₂O₄ powder (Merck) with Co(NO₃)₂·6 H₂O [1]. Carbon nanotubes were synthesized by catalytic pyrolysis of ethylene and used as a conductive addition. The outer diameter of nanotubes is about 10-30 nm.

The electrochemical investigations of $LiCo_{0.04}Mn_{1.96}O_4$, CNTelectrodes were performed in the sealed 3-electrode cell with Li counter electrode, Li/Li^+ reference electrode and also in 2-electrode cell with Li counter electrode. Cells filled up in argon atmosphere by electrolyte of the composition: ethylene carbonate (Merck), dimethyl carbonate (Merck), 1 mole I^{-1} LiClO₄. The charge-discharge characteristics were plotted on a test bench with computer control and registration. IS and CV obtained using VoltaLab PGZ 301 analytical radiometer. IS were acquired under application of the electrical perturbation of 5-10 mV in frequency series of 10^{-6} - 10^{-2} Hz at T K: 258, 296. Zplot, Zview (Version 2.1 b) software's were used for registration and analysis of IS.

CV (Fig.1, curve 1) of $LiCo_{0.04}Mn_{1.96}O_4$, CNT-electrode in electrolyte in the beginning of long cycling at T=296 K show reversible behavior of the system due to two-phase $LiMn_2O_4$ performance (1, 2) as the characteristic of redox couples 4.01/4.05 V (I) and 4.12/4.14 V (2):

LiMn₂O₄
$$\leftrightarrow$$
Li_{0.5}Mn₂O₄+0.5Li⁺+0.5ē (1)
(4.12/4.14 V, site II)

$$Li_{0.5}Mn_2O_4 \leftrightarrow Mn_2O_4 + 0.5 Li^+ + 0.5 \bar{e}.$$
 (2)

The essential kinetic limits appear in the system at the low temperature (Fig.1, curve 2).



T K: 1 - 296; 2 - 258. Rate of potential scan is $1 \cdot 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

(curve 2^I) and discharge rate 10 C (curves 1, 2) at T=258 K.

If sum the presented results at 296 K it could say just about nonessential decrease of discharge capacity of LiCo_{0.04}Mn_{1.96}O₄, CNT-electrodes in redox reaction with lithium (2.0-3.6%) at the increase of intercalation/deintercalation rate from 1 C to 10 C at T_{room}.

Because of high anodic polarization of LiCo_{0.04}Mn_{1.96}O₄, CNTelectrode at 10 C at T=258 K in charging of the composite with final voltage 4.3 V usually employed for LiMn₂O₄ spinel is insufficient for the maintenance of reversible capacity (Fig. 2, curves 2-2^I). At the rate of the deintercalation 1 C, discharge rate 10 C and T=258 K the discharge capacity is high (Fig. 2, curve $1-1^{1}$) but the discharge profile is greatly differs from one at 296 K at the expense of iR-component. The charge capacity and corresponding discharge capacity at 10 C decreases at charge current rate of 10 C (Fig. 2, curves 2^1 , and 2).

At T=296 K the difference of discharge capacity of $LiCo_{0.04}Mn_{1.96}O_4$. CNT-electrodes obtained in 3-electrode cell and in 2-electrode cell at charging by 1 C and 10 C averages to 1.0% when discharge rate is 10 C. At the low temperature (258 K) the difference averages to 4.5% at charging by 1 C and one to 19.0% at charging by 10 C when discharge rate is 10 C.

The data of galvanostatic and CV studies analyzed in parallel with the evolution of impedance spectra IS in site II at the potential 4.14 V at low temperature and long cycling. The IS changes at low temperatures (258 K) are expressed in increase of the resistance of surface film (R_{SEI}) by 3.0-3.5 times and also one of the resistance R_{ct} by the order of the value.

At discharge capacity decrease to 74 mAh·g⁻¹ in the 270th cycle at T=258 K effective exchange current decreases by the order (to $0.90 \cdot 10^{-5}$ A·cm⁻²). The decomposition of the electrolyte near potential 4.13 V vs. Li/Li⁺-electrode is accompanied by the formation of the resistive surface film as was shown by analyses of CV-, IS-, galvanostatic results.

Such causes of the decline in discharge electrode capacity have been established as limiting electrode kinetics, increased polarization of the electrolyte and solid-state phase resistance, and also decreasing ionic permeability of SEI film at low temperature (258 K). The decrease of the capacity upon long cycling in these compounds can be attributed to the loss of the electrode ability of full Li deintercalation because of increasing polarization of electrolyte decomposition with formation of resistive film. Further the optimization of the electrolyte with using of the effective multifunctional additions and co-solvents for the new investigated spinel composite might be one from the possible ways of the improvement of the obtained results.Formation of more conductive passivation films as known provided by fluoroethyl carbonate and butyl sulfone, and further low temperature phase transfer modification in spinel might be highly beneficial to rate performance of spinel composite at low temperature.

Acknowledgments

The current publication has been prepared in the framework of Ministry of Education and Science of Ukraine, DZ/3-2016 project (head prof. E. M. Shembel).

REFERENCES

1. Apostolova R., Peskov R., Shembel E. // J. Solid State Electrochem. – 2014. – vol. 18. – N_{2} 8. – P. 2315–2324.

2. Apostolova R., Peskov R., Shembel E. // ECS Transaction. – 2014. – No 63. – P. 3–13.

3. Williard N., He Wei, Hendricks Christopher, Pecht Michael // Energies. -2013. -vol. 6. $-N_{2}9$. -P. 4682-4695.

4. Macro-Tulio Fonseca Rodrigues, Ganguli Babu, Hemtej Gullapalli, Kaushik Kalaga, Farheen N. Sayed, Keiko Kato, Jarin Joyner, Pulickel M. Ajayan // Nature energies. – 2017. – vol. 2. – № 17108. V.I. Parfenyuk^{1,2}, M.V. Tesakova¹, S.A. Kusmanov², E.V. Parfenyuk¹, P.N. Belkin², G.A. Krestov¹ Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia ²KostromaStateUniversity, Kostroma, Russia

MORPHOLOGY AND SURFACE PROPERTIES OF TITANIUM ALLOY VT 6 AFTER PLASMA ELECTROLYTIC TREATMENT

Surface modification of titanium alloy VT 6 in aqueous solution containing 5 wt% of ammonium hydrate and 10 wt% of ammonium chloride in a temperature range of 650-900 °C by plasma electrolitic treatment was carried out. Characterization of surface layers of the alloy after plasma electrolytic treatment was done by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) and powder X-ray diffraction (XRD). The FTIR spectra were recorded on a spectrometer BrukerVertex80 at room temperature in the range 7500-350 cm⁻¹. The spectra are presented in Figure. 1.



Figure 1 – FTIR spectra of titanium alloy VT 6 in aqueous electrolyte solution containing 5wt.% of NH₄OH and 10 wt.% of NH₄Cl in a temperature range of 650-900 °C.

The spectra show the presence of rutile phase on the alloy surface after the plasma electrolytic treatment in the electrolyte solution of the indicated composition. The intensive peaks at 654-643 cm⁻¹, the weak peaks about 560 cm⁻¹ and the peaks at 425-416 cm⁻¹ can be assigned to rutile. The peaks at 466-462 cm⁻¹ are related to Ti-O-Ti stretching vibrations. With increasing temperature the relative intensity of the peaks assigned to rutile increases. The plasma electrolytic treatment leads to appearence of

the peaks testifying about enrichment of the alloy surface by nitrogen: the peaks at 1634-1622 cm⁻¹ can be assigned to asymmetric bending of NH_4^+ ; the peaks about 1539 cm⁻¹ are related to N-H bending or symmetric bending of NH_4^+ . The peaks about 1428-1426 cm⁻¹ can be also assigned to NH_4^+ bending vibrations. The plasma electrolytic treatment in the temperature range of 650-750 °C results in appearance of the peaks at 1069-1064 cm⁻¹. According to literature data, the peaks can be assigned to vibrations of Ti-O-N.

X-ray diffraction analysis allowed to ascertain crystal structure, phase identification of the titanium alloy VT 6 after its plasma electrolytic treatment. The measurements were performed using a Bruker D8 Advance diffractometer with Mo K_a radiation (λ =0.07107 nm). Analysis of XRD patterns showed that titanium oxide in the samples is present as hongquite phase (γ - monoclinic singony) and magnesium phase (hexagonal singony). Besides the peaks of TiO, the peaks which are characteristic for hamrabevit TiC in halite phase (cubic syngony) and Ti₂O₃ in corundum phase (trigonal syngony) were observed.

This research was financially supported by the Russian Science Foundation (Contract No. 15-19-20027) to the KostromaStateUniversity.

УДК 621.793

<u>А.А. Васильева</u>, Ю.В. Жарновникова, Н.В. Евреинова СПбГТИ(ТУ), г. Санкт-Петербург

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ МЕДИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Медные покрытия находят широкое применение в качестве подслоя при нанесении многослойных покрытий, для улучшения пайки, а также для увеличения электропроводности. В современной гальванотехнике весьма актуально создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Получение КЭП основано на том, что в электролит вводят суспензии дисперсных частиц, которые соосаждаются вместе с металлом, включаясь в покрытие с изменением его свойств.

В данной работе для осаждения покрытия использовали аммонийный электролит следующего состава: $CuSO_4 \cdot 5H_2O - 90$ г/л, $(NH_4)_2SO_4 - 80$ г/л, $NH_4NO_3 - 40$ г/л, NH_4OH (25 %-ый) – 180 мл/л, pH=8,5-9,0, рабочая плотность тока $i_{\kappa}=3-5,5$ А/дм². В процессе ра-
боты электролит корректировали добавлением водного раствора аммиака. Данный электролит позволяет осаждать медное покрытие непосредственно на сталь без дополнительных стадий подготовки.

Для исследования использовались 0,002% суспензии одностенных углеродных нанотрубок (УНТ) TUBALLTMBATTH₂O и TU-BALLTMCOAT_EH₂O (polymericcarboxylicacid) с целью выявления изменения свойств КЭП. Были определены оптимальные условия для проведения электролиза, а также допустимые концентрации УНТ в электролите.В таблице 1 приведены значения выхода меди по току.

Пл-ть тока, А/дм ²	Выход по току, %					
Конц. УНТ, мг/л	3	3,5	4	4,5	5	5,5
Без добавок	39	45	51	53,5	56	59
Суспензия TUBALL TM BATTH ₂ O						
0,04	54	65	61	64	60	60
0,12	57	60	62	63	64	63
0,2	53,5	56	59	60	61	63
0,4	46	50,5	53	56	58	59
0,6	44	49	54	56,5	59	60
0,8	46,5	50	55	57	59	60
Суспензия $TUBALL^{TM}$ COAT_E H ₂ O (polymeric carboxylic acid)						
0,04	50	56	58	60,5	64	59
0,12	46	52	57	59	61	63,5
0,2	45	53,5	55	59	61	61
0,4	47	52	59	62	63	60

Таблица 1 – Выход меди по току

Как видно, обе суспензии несколько повышают выход по току, но в целом это влияние незначительное по сравнению с выходом по току в электролите без добавок. Для полученных образцов была определена микротвердость по ГОСТ 9450-76 при нагрузке 50 г (рисунок 1, 2).

При сравнении рисунков 1 и 2 видно, что суспензия УНТ ТU-BALLTMCOAT_EH₂O (polymericcarboxylicacid) оказывает наибольшее влияние на значение микротвердости покрытия: микротвердость увеличилась с 2,5 – 2,7 ГПа до 3,2 – 3,8 ГПа, а в случае второй суспензии – до 2,7 – 3,1 ГПа.



Рисунок 1 – Влияние концентрации УНТ суспензии TUBALLTMBATTH₂O на микротвердость медного покрытия



на микротвердость медного покрытия

Также была определена рассеивающая способность (PC) электролита при $i_{\kappa}=4$ А/дм². PC электролита без добавок составила 34%, PC электролита с суспензией УНТ TUBALLTMBATTH₂O – 41%, а PC электролита с суспензией УНТ TUBALLTMCOAT_EH₂O (polymericcarboxylicacid) – 49%. Исходя из указанных данных, можно сказать, что УНТ оказывают положительное влияние на электропроводность электролита.

Ю.В. Жарновникова, А.А. Васильева, Н.В. Евреинова (СПбГТИ(ТУ), г. Санкт-Петербург) КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДОМ НИОБИЯ (V)

В современной технике необходимы материалы, способные длительно работать в агрессивных средах, выдерживать высокие механические нагрузки и противостоять износу. Для этих целей применяются композиционные электрохимические покрытия, которые в качестве дисперсной фазы содержат карбиды, нитриды или оксиды различных металлов, в результате чего осадки приобретают улучшенные физико-механические свойства: высокую износостойкость, твердость, жаропрочность и стойкость в коррозионно активных средах[1].

КЭП на основе никеля разрабатывались в первую очередь для замены хромовых покрытий, так как электролиты на основе шестивалентного хрома токсичны, а также имеют чрезвычайно низкую рассеивающую способность и требуют повышенных температур.

В работе предложен сернокислый электролит для нанесения износостойкого композиционного покрытия никель – оксид ниобия (V), исследовано влияние режимов электролиза и состава электролита на его микротвердость и износостойкость.

Для исследования свойств покрытий осадки наносили из электролита состава, г/л: NiSO₄·7H₂O – 200, KCl – 20, H₃BO₃ – 30. Также для уменьшения внутренних напряжений в электролит дополнительно вводили сахарин в количестве 1 г/л. Концентрация оксида ниобия варьировалась от 0 до 10 г/л. Режим электролиза: плотность тока 1,0 – 2,0 A/дм², температура 20 – 70°C, pH электролита 4,5±0,1. Так как электролит с добавками дисперсной фазы представляет собой суспензию, необходимо его постоянное перемешивание во избежание оседания частиц оксида ниобия на дно ячейки.

Микротвердость покрытий определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 при постоянной нагрузке на индентор 50 г. КЭП осаждали на сталь марок ст3 и ст20. Трибологические измерения проводили на трибометре ТНТ 70100. КЭП наносились на шайбу из латуни, в качестве контртела брали стальной шарик под постоянной нагрузкой 1 Н. Величину выхода по току определяли гравиметрически.

Исследовано влияние режимов электролиза и концентрации частиц дисперсной фазы в электролите на микротвердость осаждаемого покрытия Ni-Nb₂O₅. Установлено, что с увеличением концентрации оксида ниобия от 0,5 до 10 г/л микротвердость возрастает. В частности, при температуре 20 °С микротвердость увеличивается от 6,1 до 8,3 ГПа. Даже небольшие концентрации оксида ниобия в электролите вызывают увеличение микротвердости осадка от 4,0-4,2 ГПа до 6,1 ГПа. Увеличение плотности тока не оказывает существенного влияния на микротвердость, в то время как повышение температуры вызывает ее уменьшение. Однако, при комнатной температуре покрытия получаются довольно напряженными, с сеточкой тонких трещин, поэтому целесообразно повышение температуры до 30-40°С. При такой температуре и плотности тока 2,0 А/дм² значение микротвердости составляет 6,1–6,2 ГПа.

Таблица 1 – Микротвердость композиционных покрытий Ni-Nb₂O₅ в зависимости от температуры, ГПа

$C_{Nb_2O_5}$,	T, °C						
г/л	20	30	40	50	60	70	
1	6,44	5,75	5,05	4,29	3,67	3,47	
5	6,83	6,60	5,89	5,79	3,78	3,47	
10	8,33	6,13	6,23	5,49	4,90	4,80	

Зависимость микротвердости и износа КЭП $Ni-Nb_2O_5$ от различных факторов связана с тем, что при увеличении содержания оксида ниобия в электролите, вероятно, увеличивается его содержание в осадке, что способствует повышению микротвердости и снижению износа.

Таблица 2 – Микротвердость КЭП Ni-Nb₂O₅, ГПа от концентрации дисперсной фазы и плотности тока

i, А/дм ²	С _{Nb2O5} , г/л						
	-	0,5	1	2	5	10	
1	4,26	6,08	7,01	4,18	6,33	7,52	
1,5	3,99	6,08	6,03	6,38	6,60	8,10	
2	3,96	6,08	6,89	6,23	6,83	8,33	

Выход по току находится в пределах 88-96% и изменяется незначительно при повышении плотности тока и концентрации дисперсной фазы. Увеличение температуры повышает выход по току до 97-98%.

Исследование сухого трения показало, что для пары трения никель-сталь коэффициент трения скольжения составляет 0,090±0,008 для композиционного покрытия, полученного при температуре 20°С, плотности тока 2 А/дм² и концентрации оксида ниобия 5 г/л, при скорости скольжения 1 см/с. Это значение значительно ниже коэффициента трения для чистого никелевого покрытия, которое составляет 0,21-0,22[1].

Композиционные электрохимические покрытия на основе никеля, содержащие оксид ниобия (V), обладают в сравнении с чистым никелевым покрытием повышенными физико-механическими свойствами. Они имеют высокую микротвердость при добавлении даже небольших количеств оксида ниобия в электролит, более низкое значение коэффициента трения. Наилучшие результаты были получены при концентрации дисперсной фазы 5-10 г/л, плотности тока 1,5-2,0 A/дм² и температуре электролита 30-40°C.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В. В., Балакай В. И., Щербаков И. Н, Арзуманова А. В., Старунов А. В., Мурзенко К. В. Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля // Успехи современного естествознания. 2015. №1. С. 1335–1338.

УДК 621.793

А.А. Майзелис, канд. техн. наук; А.И. Пилипенко, канд. техн. наук; Т.А. Белоус; Г.В. Овчаренко (НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина) ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Си-Sn ИЗ ПОЛИЛИГАНДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Введение. Покрытия сплавом Cu-Sn различного состава используют как в качестве декоративных, так и для придания поверхности специальных свойств [1]. Бронзирование производят, в основном, в электролитах, содержащие цианид-ионы. Предлагаемые взамен электролиты [2] имеют ряд общих недостатков, связанных с окислительно-восстановительными процессами как в электролите, так и при взаимодействии с поверхностью покрываемых деталей. Следствием первых является нестабильность электролитов, следствием вторых – нарушение сцепления покрытия с основой.

Ионы положительного металла, меди, находящиеся в электролите, могут участвовать в различных реакциях контактного обмена с более отрицательной поверхностью, как деталей, так и оловянных анодов. Кроме того, в процессе приготовления и обслуживания электролита может быть задействована реакция контактного обмена оловянного порошка или стальной стружки с ионами Cu²⁺.

Введение дополнительных лигандов в пирофосфатные электролиты приводит к существенному улучшению их свойств. В частности, изменение условий выделения металлов и растворения покрываемой основы создает возможность снижения скорости контактного обмена в системе электролит-обрабатываемая деталь.

Цель работы – оценить скорость контактного вытеснения ионов меди из полилигандных электролитов бронзирования на основе пирофосфата калия поверхностью олова и стали СтЗ в слабокислой и слабощелочной средах.

Методика. Исследования проводили в полилигандных электролитах на основе пирофосфатного электролита состава, моль/дм³: CuSO₄ – 0,3; SnSO₄ – 0,1; K₄P₂O₇ – 1. Базовые растворы имели pH 4 и pH 8. В них, в качестве дополнительных лигандов, вводили аммиак, сульфосалицилат, этилендиаминтетрауксусную и аминоуксусную кислоты.

Поляризационные зависимости *J-E* и хронопотенциограмы *E-t*, получали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1, результаты регистрировали в электронном виде на персональном компьютере с помощью двухканального вольтметра и программы «TeleMax» (5-100 сигналов в секунду). Рабочими электродами были образцы из стали Ст3, меди и олова. Электрод сравнения – хлорид серебряный. Скорость развертки потенциала составляла 5-50 мВ/с.

Параметры кинетики контактного обмена получали методом Донченко-Антропова, который заключается в рассмотрении сопряженных реакций, одна из которых (выделение металла) происходит на катодных участках поверхности, а вторая (растворение отрицательного металла) – на анодных участках [3]. Использовали вариант компьютерной обработки данных, предложенный в [4].

Результаты и обсуждение. Исходными данными для расчета параметров контактного обмена в процессе электроосаждения сплава Cu-Sn в качестве катодных составляющих использовали катодные поляризационные зависимости, полученные исследуемых В полилигандных электролитах бронзирования на меди, и анодные поляризационные зависимости стали Ст3 на олове И В соответсвующих фоновых электролитах – полилигандных растворах, в которых соли меди и олова заменены сульфатом натрия. Кроме того, использовали зависимости во времени потенциала образцов из стали и олова, погруженных в электролиты бронзирования при исследуемых значениях рН без тока.

Например, С использованием экспериментальных данных. приведенных в [5], получены параметры кинетики контактного обмена базовых пирофосфатных В электролитах. Рассчитаны величины тока контактного обмена и построены теоретические зависимости скорости контактного обмена ОТ потенциала погруженной поверхности (рис. 1).



Рисунок 1 – Зависимости плотности тока контактного обмена $J_o(a)$ и доли поверхности S_k образцов из Sn (1, 2) и стали СтЗ (1', 2'), занятой катодными участками (δ), от их потенциала E в пирофосфатном электролите, pH: 1, 1' – 8; 2, 2' – 4

Максимальная величина плотности тока контактного обмена электролита и со сталью (рис. 1 *a*, кр. 1'), и с оловом (кр. 1) выше при pH 8, чем при pH 4 (кр. 2' и 2 соответственно). Однако в слабокислой среде она отвечает области предельного тока выделения меди, а в слабощелочной – области потенциалов начала соосаждения олова с медью.

Слой меди, осаждаемой в отсутствии тока на олове, более пористый в сравнении со слоем, осаждаемым на углеродистой стали: доля поверхности образцов из стали СтЗ (1', 2' рис. 1 б), занятая катодными участками, приближается к 1.

Плотность тока контактного обмена пирофосфатного слабокислом электролита бронзирования co сталью В среде стабилизируется на уровне 2,39 мA/см² (кр. 1 рис. 2 a), почти в 8,3 раз превышает величину плотности тока в слабощелочной среде (кр. 2). Плотность тока контактного обмена электролита с поверхностью олова при рН 8 быстро, до 10 секунд, уменьшается с 3 мА/см² до

0,2 мА/см² (кр. 2'). Такая же максимальная величина плотности тока обмена достигается при рН 4 только через 20 секунд (кр. 1').



Рисунок 2 – Изменение во времени τ плотности тока контактного обмена $J_o(a)$ и доли поверхности S_k образцов из стали СтЗ (1, 2) и Sn (1',2'), занятой катодными участками, в пирофосфатном электролите, pH: 1, 1' – 4; 2, 2' – 8

В слабо щелочном пирофосфатном электролите бронзирования поверхность олова в течение 8 секунд (кр. 2' рис. 2 δ) и поверхность стали в течение 2 секунд (кр. 2) практически полностью покрываются медью. При подкислении электролита площадь катодных участков уменьшается (кр. 1 и 1'), в большей степени на олове (кр. 1') за счет роста площади пор, сквозь которые растворяется поверхность.

Аналогичным образом определены зависимости плотности тока контактного обмена и доли катодных участков поверхности от потенциала погруженных в исследуемые полилигандные электролиты для осаждения сплава Cu-Sn образцов из олова и стали Cт3, что позволяет прогнозировать скорость контактного обмена при их использовании и свойства осадка в зависимости от материала электрода и состояния поверхности электроотрицательного металла.

Определены, также, зависимости плотности тока контактного обмена и доли катодных участков поверхности от времени нахождения отрицательного металла в полилигандных электролитах бронзирования без тока, что позволяет как прогнозировать поведение оловянных анодов в электролите, так и оценить критическое время пребывания стальных деталей в электролитах без тока, а также дисперсность оловянного порошка, в случае его использования для пополнения электролита ионами олова.

Выводы. В пирофосфатном электролите при pH 8 на углеродистой стали и на олове без тока осаждается розовый слой компактной меди, прочно сцепленный с основой, а при pH 4 медь выделяется на предельном диффузионном токе, образуя рыхлый осадок, плохо сцепленный с основой. Установившееся значение плотности тока контактного обмена пирофосфатного электролита, имеющего pH 4, со сталью в 8,3 раза выше, по сравнению с электролитом, который имеет pH 8. Взаимодействие электролита более интенсивно в слабокислой среде, чем в слабощелочной, также и с оловом.

Введение пирофосфатный электролит бронзирования В получению способствующих лигандов, более дополнительных качественных катодных осадков, в случае связывания при этом ионов более прочные растворяющегося металла В комплексы. чем соответствующие комплексы меди, приводит к увеличению скорости контактного обмена электролита с поверхностью обрабатываемых деталей.

Публикация содержит результаты исследований, проведенных по гранту Президента Украины по конкурсному проекту Ф70/18701 Государственного фонда фундаментальных исследований

ЛИТЕРАТУРА

1. Гальванотехника: Справ. изд. / [Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галь И.Е. и др.]; под. ред. А.М. Гимберга // М.: Металлургия, 1987. – 736 с.

2. В.В. Бондарь, В.В. Гринина, В.Н. Павлов Электроосаждение двойных сплавов // Итоги науки и техники. – 1979. – Т. 16.

3. Донченко М.И. О контактном выделении металлов / М.И. Донченко, Л.И. Антропов // Ж. прикл. хим. – 1972. – Т.45. – Вып. 2. – С. 291-296.

4. The Effect of Ligands on Contact Exchange in the NdFeB–Cu²⁺– $P_2O_7^{4-}$ –NH₄⁺ System / [Maizelis A.A., Tul'skii G.G., Bairachnyi V.B., Trubnikova L.V.] // Russ. J. Electrochem. – 2017. – V. 53 (4). – P. 417–423.

5. Майзеліс А.О. Кінетичні закономірності контактного обміну у процесі бронзування /А.О. Майзеліс, Г.В. Овчаренко// ХХV Відкрита науково-технічна конференція молодих науковців і спеціалістів фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України КМН – 2017: матеріали доповідей, 27-29 вересня 2017 р., Львів. – Львів: ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2017. – С. 152–155.

А.А. Майзелис, канд. техн. наук; В.М. Артеменко, доц., канд. техн. наук; Б.И. Байрачный, проф., докт. техн. наук; А.И. Любимов; С.А. Прогляда; А.В. Каплун НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЦИНК-НИКЕЛЕВЫХ ПЛЕНОК

Введение. Покрытия сплавами Zn-Ni используются в качестве подслоя на стальных деталях перед осаждением никель-хромовых покрытий, для нанесения на ответственные детали авиакосмической техники вместо кадмиевых, для надежной защиты деталей из высокопрочных сталей без изменения их механических свойств и др.

Покрытия Ni-Zn («черный никель») можно лишь условно отнести к металлическим сплавам из-за наличия в покрытии гидроксосоединений, сульфидов, органических соединений. Они увеличения способности применяются для поверхности Такие покрытия используют в оптической поглощению света. В некоторых областях промышленности, специальных Покрытие машиностроения. «черным никелем» имеет ряд существенных недостатков: низкую коррозионную стойкость. плохоесцепление с основным металлом. Поэтому покрытие «черным никелем» требуют нанесения подслоя меди или матового никеля.

Покрытия сплавами Zn-Ni при оптимальном содержании никеля (8-17%) характеризуются в 3-10 раз большей коррозионной стойкостью по сравнению с цинковыми покрытиями. С одной стороны, такие покрытия, сохраняя анодный характер защиты, по степени коррозионной защиты превосходят никелевые покрытия. С другой стороны – характеризуются большим химическим сопротивлением коррозионному разрушению по сравнению с цинковыми покрытиями.

Большинство физических И химических свойств гальванических покрытий сплавами, в том числе коррозионная стойкость И цвет, структурно чувствительны. Важнейшим параметром структуры, определяющим основные функциональные свойства сплавов, является их фазовый состав. Эффективным методом определения фазового состава пленок сплавов является анодная вольтамперометрия.

Цель данных исследований – определение влияния фазового состава пленок сплава цинк-никель на их свойства.

Методика. Покрытия сплавом цинк-никель осаждали из аммиакатно-глицинатного электролита [1]. Фазовый состав сплавов исследовали методом анодной вольтамперометрии на платиновом электроде площадью 1 см². Коррозионную стойкость покрытий определяли поляризационным методом в 3% растворе хлорида натрия.

Измерения проводили В трехэлектродной ячейке С использованием потенциостата ПИ-50.1. Электродом сравнения насыщенный хлорид-серебряный электрод служил (значения потенциалов на рисунках приведены по данному электроду). Вольтамперограммы получали со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с и регистрировали в электронном виде с передачей данных на ПК.

Результаты и обсуждение. Для выявления фазового состава пленок сплава цинк-никель их осаждали в условиях задержки потенциала в области катодной ветви потенциодинамических зависимостей, а растворяли – в ходе последующей поляризации в анодном направлении при потенциалах анодной ветви. Покрытие осаждали при различных потенциалах и различных интервалах времени.

Вольтамперограммы, иллюстрирующие изменение фазового состава покрытий, осаждаемых в диапазоне потенциалов –1,1 В ... –1,3 В, в области потенциалов до предельного тока на катодной ветви, представлены на рис. 1. Начиная с потенциала –1,25 В (кр. 2) наблюдается существенный вклад фазы, обогащенной цинком.

Анодные поляризационные зависимости, полученные в растворе хлорида натрия, свидетельствуют о существенном торможения анодного процесса на цинк-никелевом сплаве по сравнению с цинковым покрытием. Это подтверждается и уменьшением в 2 раза плотности тока коррозии, определенной по точке пересечения тафелевских участков поляризационных кривых анодных и катодных процессов, полученных на цинковом покрытии и на цинк-никелевом сплаве соответственно.

В двухслойных покрытиях, состоящих из слоев цинка и цинкникелевого сплава уже достаточно малой (0,2-0,6 мкм) толщины, также наблюдается увеличение поляризации при анодном растворении в растворе хлорида натрия. При этом потенциалы коррозии двухслойных покрытий все еще остаются более отрицательными, чем стальной основы, и при большей толщине слоя сплава, осажденного при значениях плотности тока ниже предельной.



Рисунок 1 – Анодные вольтамперограммы растворения покрытий, осажденных в течение 50 с при потенциале, В: 1 – (-1,3); 2 – (-1,25); 3 – (-1,2); 4 – (-1,1).

При дальнейшем увеличении катодной поляризации, когда плотность тока становится выше предельной, в цинк-никелевом покрытии растет содержание фазы, обогащенной никелем.

анодные рис. 2 а представлены вольтамперограммы Ha двухступенчатого растворения тонкой пленки сплава, полученного при катодной плотности тока выше предельной. После остановки анодной вольтамперограмы при потенциале начала области растворения фазы, обогащенной никелем (кр. 1), покрытие имеет стационарный потенциал, более положительный по сравнению с потенциалом исходного покрытия (кр. 2). Вместе с тем, он остается достаточно отрицательным, т.к. из покрытия при повторном снятии снова растворяется фаза, обогащенная цинком, и только затем – фаза, обогащенная никелем. Пик растворения фазы, обогащенной цинком, в пленке большей толщины существенно снижается только в четвертой вольтамперограмме (рис. 2 б, кр. 4). При этом пик растворения фазы, обогащенной никелем, сдвигается в сторону более положительных значений потенциала при существенном снижении его площади. Это связано с большим обеднением оставшегося слоя по цинку по сравнению с тонкой пленкой. Черные никель-цинковые пленки, полученные после растворения фазы, обогащенной цинком, имеют хорошее сцепление с никелевой основой.



Выводы. Пленки сплавов Zn-Ni, осажденных в аммиакатноглицинатном электролите поверх цинкового покрытия в диапазоне плотностей тока до предельной, повышают его коррозионную стойкость без снижения защитной способности по отношению к стальной поверхности. Это позволяет исключить из технологического процесса операцию хроматирования, связанную с использованием токсичных соединений хрома.

Обработка пленок цинк-никелевых сплавов, осажденных при плотности тока выше предельной в специальном вольтамперном режиме, позволяет получать покрытие «черный никель».

ЛИТЕРАТУРА

1. Трубнікова Л.В. Анодне розчинення тонких плівок сплаву Zn-Ni в амонійно-гліцинатному розчині / Л.В. Трубнікова, В.М. Артеменко, А.В. Кулик, А.О. Майзеліс // Вісник НТУ «ХПІ», – С. "Хімія, хімічні технології та екологія". – 2011. – № 59. – С. 134-137. А.А. Алексеенко¹; М.Ф.С.Х. Аль-Камали¹ ¹Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого, Республика Беларусь, e-mail: <u>alexeenko@gstu.by</u>

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛАХ

В настоящее время современная оптоэлектроника решает задачи, связанные с исследованием процессов обработки, передачи, хранения и воспроизведения информации, используя для этого новые конструкционные материалы и технологии. В этом отношении зольгель метод синтеза стекол, покрытий и волокон, применяемых в соответствующих функциональных системах оптоэлектронных устройств, обладает рядом преимуществ по сравнению с существующими стандартными технологиями:

- формирование стеклообразных структур (в том числе и композиционных) возможно при более низких температурах (в диапазоне 600-1200 °C);

- высокая химическая инертность пористой матрицы ксерогелей дает возможность получать конечные SiO₂-материалы, содержащие ультрадисперсные фазы в виде наночастиц металлов или полупроводников различной концентрации;

- в конечном стекле, порошках или пленках достижима высокая однородность и воспроизводимость состава компонентов, что обусловлено применением при их получении золей, для приготовления которых использовались вещества со степенью химической чистоты о.с.ч.;

- существует возможность управления стехиометрией веществдопантов, формируемых в конечных SiO₂-матрицах – путем их последовательной термообработки в контролируемых газовых средах.

В нашем случае, золь-гель методом были сформированы высококремнеземные материалы, содержащие микро- и наночастицы восстановленного германия (Ge[°]) или меди (Cu[°]). Цель проводимых исследований состояла в изменении структурных свойств и морфологии SiO₂-материалов (полученных в виде стекол, пленок или порошков) посредством создания в их структуре наночастиц Ge[°] или Cu[°] (а также комбинации наночастиц германия и благородных металлов). В результате предполагалось получение принципиально новых оптически активных конструкционных материалов для наноэлектроники. В частности, с применением золь-гель метода был синтезирован ряд наноструктурированных высококремнеземных стекол, допированных наночастицами Cu°, Ni° и Ag°, для которых были изучены оптические, нелинейно-оптические и спектрально-люминесцентные характеристики, связанные с условиями локализации и химическим составом наночастиц: https://www.gstu.by/science/development

Основной идеей, позволяющей влиять на дисперсию размеров наночастиц в таких стеклах является не только варьирование технологическими режимами их получения [1, 2], но и возможность провести термодеструкцию расплавленной наночастицы в матрице высококремнеземного стекла путем реализации термоудара в 600-800 °C. Как было показано в работе [2], при этих температурах наночастицы металла находятся в полностью расплавленном состоянии и скачок температур в ΔT =600-800 °C приводит к «замораживанию» расплава металла.

На рисунке 1 представлены фотографии высококремнеземных стекол, содержащих наночастицы восстановленных металлов, сформированные с использованием различных технологических приемов. Видно (рисунок 1, образец № 2), что при термоударе в $\Delta T \approx 800 \,^{\circ}\text{C}$ образец претерпевает структурные изменения и меняет цветовой оттенок (по сравнению с аналогичным образцом № 3, но не подвергшемся процедуре мгновенной закалки). Образцы № 4 и № 5 представляют собой оптически однородные высококремнеземные стекла, допированные наночастицами Cu°:Ag° и Ni°, соответственно. Согласно данных работ [3, 4], чистые кварцевые плавленые и золь-гель стекла могут выдерживать многократный термоудар в ∆T≈800 °C. В нашем случае уже после однократного темоудара не наблюдается целостности структуры образцов 1, 2, 3 (рисунок 2). Такая зависимость может быть связана, скорее всего, со скрытыми дефектами в ксерогеле (например, присутствием микротрещин), что приводит к раскалыванию стекла вдоль этих трещин при проведении процедуры мгновенной закалки. В случае большого содержания меди в стекле (образец 4, рисунок 2) из-за высокой теплопроводности меди [5], вероятность сохранения целостности структуру высококремнеземной матрицы существенно повышается. В дальнейшем операции закаливания предполагается подвергать оптически однородные полированные стекла толщиной не более1 мм, предварительно нагретые в среде водорода до T=800 °C, что позволит изучить влияние такого воздействия на формирование сверхмалых частиц восстановленного металла как на поверхности стекла, так и в объеме силикатной матрицы.

На рисунке 3 приводятся изображения поверхности композици-

онных SiO₂:Ge[°] матриц, полученные методом оптической микроскопии. Изучение подобных материалов методом растровой электронной микроскопии позволило установить наличие как микро-, так и наночастиц восстановленного германия.



Рисунок 1 – Фотографии образцов SiO₂- стекол, отличающиеся технологическими режимами формирования: 1 – образец вспененного стекла, содержащий наночастицы Cu° концентрацией 0,08 масс. %, полученный при спекании ксерогеля в H₂ при T=1120 °C (7 мин). Поверхность отшлифована, образец перед обработкой в водороде не прокаливался на воздухе при T=800°C (1ч); 2 – образец SiO₂- стекла, содержащий наночастицы Cu° концентрацией 0,04 масс. %, полученный при спекании ксерогеля в H₂ при T=1120 °C (7 мин). Проведен этап мгновенной закалки наноструктурированного стекла путем охлаждения в дистиллированной воде до T=20 °C (термоудар в ΔT≈800 °C); 3 - образец SiO₂- стекла, содержащий наночастицы Cu° концентрацией 0,04 масс. %, полученный при спекании ксерогеля в H₂ при T=1120 °C (7 мин); 4 - образец высококремнеземного стекла, содержащий наночастицы Cu°: Ag° общей концентрацией ~ 0,005 масс. %; 5 - образец высококремнеземного стекла, содержащий наночастицы Ni° концентрацией ~ 0,04 масс. %



1 2 3 4 Рисунок 2 – Фотографии образцов SiO₂- стекол, содержащих наночастицы Cu°, полученные при спекании ксерогелей в H₂ при T=1120 °C (7 мин). Проведен этап мгновенной закалки наноструктурированного стекла путем охлаждения в дистиллированной воде до T=20 °C (термоудар в ΔT≈800 °C): 1 – концентрация наночастиц Cu° 0,04 масс. %, 2 - концентрация наночастиц Cu° 0,06 масс. %; 3 - концентрация наночастиц Cu° 0,08 масс. %; 4 - концентрация наночастиц Cu° 0,1 масс. %



300 мкм

Рисунок 3 – Фото центральной части ксерогеля SiO₂:GeO₂ (начальное отношение компонент - 1:25 масс.%), прошедшего термообработку в водороде при T=900 °C (1ч).

Элементный состав высококремнеземных материалов, содержащих наночастицы восстановленных металлов и полупроводников изучался методом лазерного спектрального анализа (ЛСА), заключающегося в анализе эмиссионных спектров поглощения атомов вещества, локально атомизированных до состояния плазмы излучением лазера "LS 2131D", работающим в режиме модулированной добротности (λ =1,064 мкм; Р_{имп}≤ 100 мДж; $\tau_{имп}$ ≤1-80 мкс).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yeshenko, Oleg A. Temperature dependence of photoluminescence from silver nanoparticles / Oleg A. Yeshenko, Illya S. Bondarchuk, Mykhaylo Yu. Losytskyy, Alexandr A. Alexeenko // Plasmonics. – 2013. -Vol. 8, No 2. – DOI 10/1007/s11468-013-9601-3.

2. Yeshchenko, O.A. Surface plasmon as a probe for melting of silver nanoparticles / O.A. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, A.A. Alexeenko, A.V. Kotko // Nanotechnology. – 2010. - Vol. 21, No. 4. - P. 045203-1 – 045203-6.

3. Леко, В.К. Свойства кварцевых стекол. / В.К. Леко, О.В. Мазурин – Л.: Наука, 1985. – 165с.

4. Подденежный, Е.Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла / Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко. – Гомель: УО «ГГТУ им. П.О. Сухого», 2002. – 210 с.

5. Артеменко, А.И. Справочное руководство по химии: Справ. пособие. / А.И. Артеменко, В.А. Малеванный, И.В. Тикунова. - М.:Высш. шк., 1990. – 303 с.

А.В. Нечаев, Л.З. Динабурская, А.А Тимина Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, РФ

ПОЛУЧЕНИЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПРИГОДНОГО ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА ОКСИДИРОВАННУЮ ПОВЕРХНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

Диэлектрические свойства анодной оксидной пленки на алюминии в значительной степени зависят от количества и природы содержащейся в ней воды, так как присутствие в пленке воды снижает ее электроизоляционные свойства при последующем электроосаждении на оксидированную поверхность алюминия различных металлических покрытий.

В пористых оксидных пленках основное сопротивление прохождению электрического тока составляет барьерный слой. Вместе с тем, электросопротивление анодных покрытий в значительной степени зависит и от параметров пористой части пленки, а также определяется составом и гидратацией оксида. Параметры пористой части оксидного слоя определяют такие его свойства как эластичность и твердость, которые могут снижать в результате появления трещин электросопротивление пленок.

Введение в сернокислый электролит оксидирования диизопропилнафталинсульфоната натрия (ДНС) при анодировании алюминия в этом электролите приводит к улучшению электроизоляционных свойств анодной оксидной пленки на алюминии.

В данной работе изучено влияние добавки ДНС на такие параметры анодных оксидных пленок на алюминии как ее состав, степень гидратации, твердость и эластичность пленки.

Количественное содержание химически связанной воды в анодном оксиде алюминия определялось методом дифференциального термогравиметрического анализа (ДТА) с помощью дириватографа марки OD-102. Состав и содержание структурных анионов в пленке изучалось с использованием ИК-спектроскопии поглощения на спектрометре Вексман – 4260. Эластичность оксидных покрытий оценивалась количеством трещин, образовавшихся в результате воздействия резких перепадов температур. Микротвердость оксидного слоя определялась на поперечных шлифах путем вдавливания алмазной пирамидки с помощью прибора ПМТ-3. Вода, входящая в состав анодных пленок на алюминии, может находиться в следующих состояниях: свободная капиллярная вода, адсорбционная вода и химически связанная вода.

Так как капиллярная и адсорбированная вода может быть удалена в результате термообработки при сравнительно невысоких температурах, представляло особый интерес изучить влияние добавки диизопропилнафталинсульфоната натрия на количество в оксидной пленке связанной воды.

Достоверные данные о количестве содержащейся в анодной пленке связанной воды можно получить методом дифференциального термогравиметрического анализа. Для проведения эксперимента образцы из алюминиевого сплава АМг2 оксидировались в 2М растворе серной кислоты без добавки и с добавкой диизопропилнафталинсульфоната натрия при температуре 20 °C и плотности тока 0,03 A/cм² в течение трех часов. Толщина оксидной пленки проверялась с помощью профилометра-профилографа. Нагрев образцов при снятии дериватограммы проводился до 500 °C в инертной атмосфере аргона по заданному режиму со скоростью 2,5 °C.

Наличие экзотермических и эндотермических пиков на кривых дифференциального термогравиметрического анализа свидетельствует о происходящих в оксидной пленке энергетических изменениях. Эндотермические пики на этих кривых говорят об удалении из состава оксидной пленки связанной воды. Полученные результаты показывают, что при нагревании выделяется большое количество связанной воды из пленок, полученных в чистом электролите. На кривых дифференциального термогравиметрического анализа для пленок, сформированных в электролитах с добавкой диизопропилнафталинсульфоната натрия, эндотермические пики выделения связанной воды выражены более слабо, чем эндотермические эффекты для пленок, полученных в электролите без добавки ДНС. Об этом же свидетельствуют и кривые убыли веса. На кривых ДТА, полученных для образцов без анодного оксида, отсутствуют эндотермические пики удаления воды, что дополнительно подтверждает связь энергетических эффектов с процессами, происходящими в оксидной пленке.

Для определения количества связанной воды в анодном оксиде алюминия были проведены количественные расчеты изменения энтальпии эндотермического эффекта и веса потерянной воды. Расчетные данные получены на основании трех измерений. Относительная ошибка составляла 10%. Проведенные расчеты показали, что изменение энтальпии эндотермического эффекта дегидратации химически связанной воды уменьшается по сравнению с фоновым в сернокислом электролите с ДНС с 164 до 98,9 Дж/г, вес потерянной воды с 3,2 до 2,6 мг, а процентное содержание связанной воды в анодном оксиде алюминия с 0,9 до 0,6%.

Оксид алюминия, получаемый анодным окислением металла в растворах электролитов, представляет собой сложное образование, включающее в качестве неотъемлемой составной части, помимо воды, анионы электролита, которые внедряются в оксид в процессе его электрохимического образования. Содержание структурных анионов в оксидных пленках на алюминии проявляется при эксплуатации анодированного изделия и определяется как природой электролита анодирования так и условиями окисления металлов.

При наличии пористого слоя, после удаления в процессе термообработки адсорбированной воды, электрический ток будет проходить по стенкам пор и через барьерный слой. В этой связи химический состав оксидных покрытий является важным параметром, определяющим его сопротивление. Присутствие в составе покрытия анионов электролита в качестве примеси должно оказывать неблагоприятное влияние на диэлектрические характеристики оксида.

Изменение состава оксидной пленки, обусловленного присутствием в электролите органической добавки диизопропилнафталинсульфоната натрия, изучалось с использованием метода ИКспектроскопии поглощения. Были получены и сопоставлены ИКспектры анодного оксида алюминия, сформированного в чистом электролите анодирования и в электролите с добавками ДНС. Оксиды были получены методом сквозного анодирования алюминиевой фольги толщиной 30 мкм при плотности тока 0,02 А/см², температуре электролита 20 °C. Образцы для снятия ИК-спектров готовили методом прессования оксида в таблетки с наполнителем из КВг.

ИК-спектры, полученные в фоновом электролите и в электролите с добавкой ДНС в области волновых чисел от 3600 см⁻¹ до 400 см⁻¹, характеризуются наличием полос поглощения в областях 1000-4000 см⁻¹ (проявление валентных колебаний Al-O), 3200-3500 см⁻¹ (асимметричные и симметричные валентные колебания O-H) и 1600-1640 см⁻¹ (деформационные колебания H-OH). Полученные спектры подтверждают присутствие в оксиде алюминия анионов электролита, которые проявляются при 1130-1140 см⁻¹.

Однако интенсивности этих полос не одинаковы, что свидетельствует о различиях в количественном содержании указанных компонентов в составе анодного оксида алюминия, полученного в разных электролитах. Следует подчеркнуть, что интенсивности полос поглощения, характеризующие наличие в составе оксида анионов SO_4^{2-} , при трехкратной проверке однозначно свидетельствуют о снижении их концентрации в составе пленки, полученной в электролите с органической добавкой.

Снижение концентрации анионов в составе анодного оксида, вероятно, обусловлено предпочтительной адсорбцией добавки ДНС на поверхности оксидной пленки, которая создает дополнительный барьер на пути внедрения анионов $SO_4^{2^-}$. Факт внедрения ПАВ в состав пленки подтверждается данными ИК-спектра, которые содержат полосы поглощения $v_{AS}CH_3$ и v_SCH_3 при волновых числах 2840-2920 см⁻¹.

Эластичность оксидных покрытий на алюминии оценивалась количеством трещин, образовавшихся в результате воздействия резких перепадов температур. С этой целью образцы с оксидным покрытием сначала нагревались до температуры 300 °С, при которой выдерживались в течение 30 мин., а затем погружались в холодную воду.

Указанным испытаниям подвергались анодные пленки, сформированные при одинаковых условиях и одинаковой толщине. Результаты таких испытаний показали уменьшение числа трещин на анодных пленках, полученных в электролите с добавкой ДНС по сравнению с фоновым электролитом. Это свидетельствует об увеличении эластичности оксидных покрытий, полученных в электролитах в присутствии поверхностно-активных веществ.

С результатами исследования влияния поверхностно-активных веществ на эластичность оксидных покрытий хорошо согласуются данные по измерению микротвердости анодных пленок. Как показали результаты измерений, микротвердость анодных пленок, полученных в электролитах с добавкой ДНС, снижается в среднем с 550 кг/мм² до 362 кг/мм².

УДК 621.793

А.В. Пянко, асп.; А.А. Черник, доц., канд. хим. наук БГТУ, г. Минск

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ Sn-Ni-TiO₂

Антибактериальные свойства поверхностей общего доступа в местах массового скопления людей, таких как больницы, школы, гостиницы, общественный транспорт и т.д. имеют решающее значение при распространении вирусных заболеваний или эпидемий, передающихся бактериями. Установлено, что 15% этих инфекций происходят из-за передачи через предметы общего назначения, таких как: поручни, ручки дверей и т.д. [1, 2]. Таким образом, создание композиционного покрытия с антибактериальным эффектом позволит решить проблему дезинфицирования и обеззараживания поверхностей общего пользования.

Наиболее подходящим покрытием – матрицей для антибактериальных композиционных электрохимических покрытий является сплав олово-никель, содержащий 65% олова и 35% никеля. Электролитами для осаждения сплава олово – никель служат водные растворы солей никеля и олова. Концентрация соли олова определяет интервал допустимых катодных плотностей тока [3].

Для придания поверхности антибактериальных свойств в электролит нанесения сплава олово-никель вводят наночастицы золя TiO₂. Наночастицы TiO₂ обладают способностью поглощать видимый свет и имеют повышенную фотокаталитическую активность [4].

Установлено, что характер и свойства поверхности сплава зависят от плотности тока при осаждении. Так, при плотностях тока выше 1 А/дм² композиционные покрытия имеют черный цвет и матовую текстуру. При плотностях тока 0,5-0,7 А/дм² покрытия – полуматовые и при 0,1-0,4 А/дм² – плотные блестящие.

Температура является важнейшим фактором получения качественного покрытия. Установлено влияние температуры на структуру и морфологию покрытия. Так, при температуре ниже 50° С покрытия получаются неплотные, рыхлые, отсутствует адгезия покрытия с металлической подложкой, а при температурах выше 70° С происходит подгар покрытий (рис.1). Таким образом, оптимальным температурным режимом является $50-70^{\circ}$ С.



Рисунок 1 – Изменение внешнего вида покрытия в зависимости от температур: а –50-60⁰C, б – 70-80⁰C

Основываясь на экспериментальных данных, определены диапазоны температур и плотностей тока для получения блестящих, прочносцепленных с основой композиционных электрохимических покрытий олово-никель-диоксид титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология производства печатных плат: учеб. пособие// Капица М. С., Иванова Н. П., Жарский И. М. – Мн.: БГТУ, 2005. – 396 с.

2. Спиридонов Б. А., Березина Н. Н. Электроосаждение и структура олово–никелевых покрытий // Защита металлов, 2004. Т. 40. №1.

3. Liana Anicaia, Aurora Peticab, Stefania Costovicic Electrodeposition of Sn and Ni-Sn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids-evaluation of corrosion behavior// Electrochimica Acta, 2013, V. 114. P. 868-877.

4. Zhao Y, Li C., Liu X., Gu F., Jiang H., Shao W., Zhang L., He Y. Synthesis and optical properties of TiO₂ nanoparticles // Materials Letters. 2007. V.61. №1. P. 79-83.

УДК 621.357

А.Г. Иванова, М.С. Масалович, А.М. Николаев, О.А. Загребельный, И.Ю. Кручинина, О.А. Шилова Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, г. Санкт-Петербург, e-mail: agp-13@inbox.ru

ЖИДКОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОАКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ MnO₂

Оксиды переходных металлов, в особенности оксид марганца (IV), являются перспективными материалами для электродов электрохимических устройств, таких как псевдоконденсаторы (ПК), микробиологические топливные элементы (МТЭ). Перспективность применения оксида марганца при разработке электроактивных материалов электродов связана с его отличными электрохимическими характеристиками (широкое потенциальное окно – до 0.9В в водном электролите, высокие удельная емкость и скорость заряда-разряда), высокой каталитической активностью, дешевизной, а также с технологичностью процесса его получения. Тем не менее, электроды на основе MnO₂, как и ряда других оксидов переходных металлов (Fe₂O₃, Ni₂O₃, WO_{3-x}, V₂O₅, Co₂O₃ и т.д.), не обладают стабильными электрохимическими характеристиками, т.е. имеют низкую электрохимическую обратимость и высокую степень саморазряда (важнейший электротехнический параметр ПК). Помимо этого, существенным недостатком MnO_2 является низкая электронная проводимость, порядка 10^{-5} - 10^{-6} Cм/см, что ограничивает его практическое применение [1]. Более того, немаловажным фактором, влияющим на электроактивность и электростабильность электродного материала, являются условия и выбор метода жидкофазного синтеза электроактивного вещества.

В связи с этим в последнее время в мире многочисленные исследовательские группы разрабатывают и совершенствуют технологию методов жидкофазного синтеза, изучают влияние способа изготовления электродного материала на его электрохимические показатели [2, 3].

В данной работе исследуется влияние метода синтеза MnO₂ и технологии изготовления электрода на электрохимические характеристики модельного электрохимического устройства.

Оксид марганца (IV) был получен следующими методами жидкофазного синтеза: электрохимическим осаждением (ЭО) и химическим осаждением (ХО).

Электрохимическое осаждение на проводящую подложку (стальная сетка) осуществлялось из раствора сульфата марганца (II) в гальваностатическом режиме, при токе 15 мА и времени осаждения 170 с. После синтеза подложку промывали несколько раз в дистиллированной воде и сушили при комнатной температуре до достижения ее постоянной массы.

Химическое осаждение MnO_2 происходило при взаимодействии 0.15 M сульфата марганца (II) и 0.1 M перманганата калия в течение 6ти часов, при постоянном перемешивании и температуре 25°C. Затем, полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушили при температуре 60°C в сушильном шкафу в течение 3-х часов.

Как видно из рис. 1 морфология поверхности полученных оксидов значительно отличается.

Независимо от метода синтеза, полученные оксиды являются рентгеноаморфными. Анализ ИК-спектров косвенно подтвердил состав оксида марганца (IV) по характеристической полосе поглощения, отражающей колебание связи Mn-Oв области 600 см⁻¹.

Полученный ЭО MnO₂ на стальной сетке является готовым материалом электрода, т.к. осаждается в виде однородной пленки, толщиной порядка 200-300 нм, не требующим дополнительной обработки. В связи с этим разработанный электрод – MnO₂/стальная сетка, принимался как рабочий и проходил испытание в модельном электрохимическом устройстве.



Рисунок 1 – Изображение СЭМ, бар-линия 200 нм: а – пленка MnO₂, осажденная на стальную сетку методом ЭО; б – керамический порошок MnO₂, полученный ХО (СЭМ изображение было получено в ИОНХ РАН, в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья)

Тогда как MnO₂, полученный XO, является керамическим непроводящим порошком и, соответственно, для получения из него электродного материала, необходимо сначала изготовить электроактивную композитную пасту. Для получения композитной пасты были взяты следующие компоненты: электроактивный материал – MnO₂ (75 масс. %); проводящий материал – суперповодящая сажа (20 масс. %) и связующий материал – фторопласт (5 масс. %). Эти компоненты перетирались в агатовой ступке в течение 30 мин. до получения однородной смеси. Затем, смесь пересыпалась в емкость и к ней добавлялось несколько капель пропилового или этилового спирта до пастообразного состояния. Полученная паста подвергалась ультразвуковой обработке в течение 1 часа. После этого на проводящую подложку (стальная сетка) лакокрасочным способом наносилась электроактивная композитная паста и высушивалась при комнатной температуре до постоянной массы. Затем изготовленный электрод – электроактивная паста/стальная сетка, подвергался горячему прессованию при температуре 200 °С и давлению 0.3 т в течение 1 минуты.

В дальнейшим изготовленный электрод, электроактивная паста/стальная сетка, подвергался электрохимическим испытаниям, результаты которых представлены в таблице.

для электродов ни							
Тип электрода	Удельная емкость [*] , С/m, Ф/г	Равновес- ный потен- циал элек- трода ^{**} , U, мВ	Электрохи- мическая обрати- мость ^{***} , %	Степень саморазря- да *****,%			
МпО ₂ /стальная сетка	200	245	13	87			
Электроактивная паста/стальная сетка	70	170	35	65			

Таблица – Электрохимические параметры разработанных материалов для электродов ПК

^{*} С/m, где С – емкость (Ф), m – масса электроактивной пленки, состоящей из MnO₂ или масса электроактивной пасты, (г)

**Равновесный потенциал исследуемого электрода измерялся в трехэлектродной ячейке, подключенной к потенциостату в режиме вольтметра

****Электрохимическая обратимость определялась по соотношению значений –Q и +Q за один цикл циклической вольтамперограммы

****Степень саморазряда была определена по ранее разработанной методике [4].

Как видно из представленной таблицы, электрохимические параметры разработанных электродов зависят от метода синтеза и способа изготовления электрода. Необходимо отметить, что хотя второй тип электрода (электроактивная паста/стальная сетка) уступает по значению удельной емкости первому типу, тем не менее, его электростабильность существенно лучше (исходя из значений электрообратимости и степени саморазряда). Вероятно, изготовленная композитная паста способствует стабилизации электрохимических параметров электрода.

В дальнейшем планируется совершенствовать технологию получения оксида марганца (IV) и изготовления электродов ПК, а также осуществить апробацию разработанных электродных материалов не только в экспериментальном ПК, но и в экспериментальном МТЭ в присутствии бактерии *Geobacter sulfurreducens*.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ 17-03-01201 А.

ЛИТЕРАТУРА

1. G.Y. Zhu, Z. He, J. Chen, J. Zhao, X.M. Feng et al. *Highly* conductive three-dimensional MnO_2 -carbon nanotube-graphene-Ni hybrid foam as a binder-free supercapacitor electrode, Nanoscale, 6, p. 1079-1085 (2014)

2. X.-J. Li, Y. Zhao, W.-G. Chu, Y. Wang, Z.-J. Li, P. Jiang, X.-C. Zhao, M. Liang, Y. Liu, Vertically Aligned Carbon Nanotubes@MnO₂ Nanosheets Arrays Grown on Carbon Cloth for High Performance Flexible Electrodes of Supercapacitors, RSC Adv., 5, p. 77437-77442 (2015)

3. G. Zhao, J. Li, L. Jiang, H. Dong, X. Wang, W. Hu Synthesizing MnO₂ nanosheets from graphene oxide templates for high performance pseudosupercapacitors, Chem. Sci., 3, p. 433-437 (2012)

4. Загребельный О.А., Иванова А.Г., Масалович М.С., Кручинина И.Ю., Шилова О.А. *Методика оценки саморазряда электрохимического псевдоконденсатора по циклической вольтамперограмме*,Физ. хим. стекла 43, 3, с. 317-324 (2017)

УДК 66.087

А.Г. Ракоч, А.А. Гладкова, Фан Ван Чыонг, В. В. Ворожцова НИТУ «МИСиС», г. Москва

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ ВТ6 И Д16 В РАЗЛИЧНЫХ ВРЕМЕННЫХ ИНТЕРВАЛАХ ИХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Для увеличения длительности работоспособности изделий из титановых и алюминиевых сплавов на их поверхность наносят защитные декоративные покрытия. Наиболее перспективными способами получения покрытий на их поверхности являются способы плазменно-электролитической обработки (ПЭО). После анализа, приведённых в научной литературе механизмов роста покрытий при ПЭО алюминиевых и титановых сплавов, следует, что их формирование в основном может протекать по следующим механизмам: миграция и диффузия ионов к границам раздела фаз «оксидное покрытие – металлическая основа» и «оксидное покрытие – электролит» на участках, прилегающих к микроразрядам (1^{ый} механизм); термохимическое преобразование осажденных ионов или полианионов на рабочий электрод (2^{ой} механизм); высокотемпературное окисление металлической основы дна сквозных пор, в которых реализовались плазменные анодные микроразряды (З^{ий} механизм). Для эффективного управления ПЭО сплавов ВТ6 и Д16, наиболее широко применяемые в промышленности, необходимо иметь представление о преимущественных «долях» роста покрытия по определенным механизмам в различных временных интервалах их протекания.

В связи с вышеизложенным, основной целью данной работы являлось выявить наиболее вероятные причины реализации преимущественного роста покрытий по механизмам, по которым происходит их рост на различных временных интервалах при протекании ПЭО сплавов Д16 и ВТ6 в щелочно–силикатном и щелочно–алюминатном электролитах. Процессы ПЭО проводили при помощи емкостной установки [1]. При проведении процессов пропускали между электродами переменный ток с заданной плотностью (10 А/дм²). ПЭО сплава ВТ6 проводили в щелочном (pH \approx 12,2) водном растворе, содержащем 40 г/л алюмината натрия. Для выявления кинетических особенностей роста покрытий при ПЭО сплава Д16 процессы проводили в аналогичном электролите и в в щелочном (pH \approx 12,2) водном растворе, содержащем 10 г/л Na₂O ·2,9 SiO₂ · 9H₂O.

Кинетика роста толщины покрытий на титановом и алюминиевом сплавах при одинаковых условиях проведения процессов ПЭО значительно отличаются (рис. 1, кривые 1, 2). Вид кинетических кривых роста толщины покрытий при протекании ПЭО сплава Д16 в щелочно – алюминатном и в щелочно – силикатном (базовом) электролитах отличаются незначительно (рис. 1, кривые 2, 3).



Рисунок 1 – Кинетика роста толщины покрытий при ПЭО титанового ВТ6 (1) и алюминиевого Д16 сплавов (2, 3) при заданной плотности переменного тока 10 А/дм²в щелочных водных растворах, содержащих: 1; 3) 40г/лNaAlO₂; 2) 10г/лNa₂O·2,9 SiO₂ · 9H₂O

При ПЭО титанового сплава, в отличие от ПЭО алюминиевого сплава, происходит уменьшение средней скорости роста толщины покрытия с увеличением длительности протекания этого процесса (рис. 2, кривя 1).

При этом интенсивность первоначального уменьшения этой скорости значительно больше, чем при более длительном проведении процесса ПЭО (рис. 2, кривая 1). Вероятно, что рост толщины покрытия при ПЭО титанового сплава в щелочно–алюминатном электролите протекает по трем вышеописанным механизмам, но их «доли», по которым она растет, значительно зависят от длительности проведения процесса ПЭО.



Рисунок 2 – Зависимости средней скорости роста толщины покрытий от временных интервалов проведения процессов ПЭО титанового ВТ6 (1) и алюминиевого Д16 сплавов (2, 3) при заданной плотности переменного тока 10 А/дм² в щелочных (pH = 11,7 – 11,9) водных растворах, содержащих: 1;3) 40 г/л NaAlO₂; 2) 10 г/лNa₂O · 2,9 SiO₂ · 9H₂O; длительность одного временного 10 мин

Первоначальное уменьшение скорости роста покрытия происходит вследствие торможения миграции и диффузии катионов титана на разогретых участках покрытия, близко расположенным к плазменным микроразрядам. Осаждение полианионов тетрагидроксоалюмината на рабочий электрод и их последующее термохимическое преобразование может протекать по реакциям:

$$2ne \leftarrow 2nAl(OH)_4^- \to nAl_2O_3 + 4nH_2O + \frac{1}{2}nO_2, Al_2O_3 + TiO_2 \to TiAl_2O_5.$$

Практически постоянная скорость роста толщины покрытия длительное время при ПЭО алюминиевого сплава в щелочных электролитах, содержащих техническое жидкое стекло или алюминат натрия (рис. 2. кривые 2, 3), указывает, что рост покрытия практически не протекает по механизму миграции и диффузии ионов через оксидные покрытия. Последнее обусловлено тем, что покрытие из оксида алюминия имеет очень низкую концентрацию точечных дефектов в нем [2]. Практически постоянная средняя скорость роста покрытия (рис. 2, кривая 2, 3) при ПЭО алюминиевого сплава, вероятно, обусловлена первоначально преимущественным протеканием процесса окисления металлического дна каналов пор в покрытии, в которых происходил пробой парогазовой фазы [3], а последующее ее увеличение обусловлено интенсивным протеканием роста покрытий и по 2^{ому} механизму.

Таким образом, установлено различие в кинетике и механизмах роста покрытий при ПЭО титановых и алюминиевых сплавов при

одинаковых условиях проведения процессов ПЭО; выявлено, что рост покрытий по трём, двум или одному механизмам в значительной степени зависит от длительности проведения процессов ПЭО и природы сплавов (Al или Ti).

ЛИТЕРАТУРА

1. Rakoch A.G., Gladkova A.A., Zayar Linn, Strekalina D.M. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte // Surface and Coatings Technology, – 2015. – Vol. 269. P. 138–144.

2. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад. М: «МИР», 1975.

3.Ракоч А.Г., Магурова Ю.В., Бардин И.В., Эльхаг Г.М., Жаринов П.М., Ковалев В.Л. Экзотермическое окисление дна каналов разрядов при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: Материалы, Защита, 2007, №12, с. 36-40.

УДК 66.087

А.Л. Егорова, доц., канд. техн. наук; Н. Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук; Е. Н. Сабадаха, доц., канд. техн. наук; А. Н. Потапчик, магистрант БГТУ, г. Минск

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПИГМЕНТНОЙ ЧАСТИ ЭПОКСИДНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Эпоксидные лакокрасочные материалы широко применяются для защиты металлических изделий и конструкций от коррозии. Нередко в эксплуатационных условиях присутствует фактор воздействия на лакокрасочные покрытия агрессивных сред: растворов солей, кислот, щелочей и др.

Лакокрасочные материалы, применяемые для антикоррозионной защиты металлов, содержат специальные пигменты и наполнители в определенных соотношениях и количестве, которое характеризуется показателем рецептуры «степень пигментирования» и определяется как массовое отношение количества всех пигментов и наполнителей к массе плёнкообразующего вещества. Изучение закономерностей влияния состава пигментной части и степени пигментирования на различные свойства лакокрасочных материалов и покрытий на их основе является необходимым этапом при разработке их рецептур. Область применения лакокрасочного материала определяет перечень свойств для оценки качества покрытий. Поэтому при создании лакокрасочных материалов для антикоррозионной защиты металлов особое внимание необходимо уделять изучению влияния состава пигментной части и степени пигментирования на антикоррозионные свойства покрытий: стойкость к статическому воздействию жидкостей, характер изменения сопротивления и емкости окрашенной пластины при разных частотах тока.

Определение стойкости покрытий к статическому воздействию жидкостей проводили по ГОСТ 9.403-80 «Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей» [1], метод 1 – погружение, при котором образцы выдерживают в жидкости в течение заданного времени, после чего оценивают внешний вид покрытий. Испытания на стойкость к воздействию агрессивных сред проводили при температуре 20°С в воде и следующих растворах: раствор соляной кислоты с pH=2,5, раствор гидроксида натрия с pH=10,5, 3%-ный и 9%-ный раствор хлорида натрия.

В работе изучено влияние природы пигментов и наполнителей и их количества на антикоррозионные свойства эпоксидных лакокрасочных материалов. Состав 6 пигментных частей приведен в таблице 1.

Лакокрасочный материал	Состав пигме	Состав пигментной части			
ЛКМ1	фосфат цинка диоксид титана	тальк карбонат кальция	3,41		
ЛКМ2	алюминиевая пудра	тальк волластонит	1,78		
ЛКМ3	диоксид титана	алюмосиликат калия	2,65		
ЛКМ4	алюминиевая пудра диоксид титана	тальк микробарит	1,34		
ЛКМ5	железная слюдка алюминиевая пудра	тальк	1,17		

Таблица 1 – Состав пигментной части и степень пигментирования исследуемых составов лакокрасочных материалов

Результаты испытаний на стойкость к статическому воздействию агрессивных сред сведены в таблицу 2.

агрессивных сред, сут							
Агрессивная среда	ЛКМ1	ЛКМ2	ЛКМ3	ЛКМ4	ЛКМ5		
Вода	16	120	86	31	120		
3% раствор NaCl	25	120	40	74	120		
9% раствор NaCl	25	120	42	25	120		
Раствор HCl (pH=2,5)	1	120	1	20	120		
Раствор NaCl (pH=10,5)	35	13	74	13	120		

Таблица 2 – Стойкость покрытий к статическому воздействию агрессивных сред, сут

Как видно из таблиц 1 и 2, наилучшую стойкость в агрессивных средах показал состав ЛКМ5: не менее 120 суток во всех использованных средах. Этот же состав имеет наименьшую степень пигментирования, что было достигнуто применением пигментов с пластинчатой формой частиц (алюминиевая пудра, железная слюдка). Как известно, пигменты с пластинчатой формой частиц имеют большую укрывистость, чем со сферической или игольчатой. Также, за счет эффекта листования, такие пигменты проявляют способность располагаться в покрытии параллельно субстрату, что затрудняет диффузию молекул растворителя и растворенных ионов через покрытие к подложке. Пигменты с пластинчатой формой частиц также входят в составы пигментных частей ЛКМ2, ЛКМ4.

Наблюдаемая корреляция между степенью пигментирования и стойкостью к статическому воздействию агрессивных сред объясняется тем, что в случае применения вышеуказанных пигментов, объемная концентрация пигментов значительной меньше критической объемной концентрации пигментов КОКП. Это благоприятствует полному смачиванию всех частиц пигментов и наполнителей пленкообразователем и, при определенном качественном и количественном составе пигментной части, позволяет получить малопористую систему, сочетающую адгезионное действие пленкообразователя с барьерным и ингибирующим действием пигментов и наполнителей.

Зависимость сопротивления (R, O_M) и емкости (C, Φ) окрашенной металлической пластины от частоты тока оценивали с помощью осциллографа, цифрового генератора сигналов и резисторов с известным сопротивлением. Измерения и запись осциллограмм выполняли на частотах F 500, 1000, 10000, 20000 Г μ , выдерживая окрашенную пластину в 3% растворе NaCl [2].

На рисунках 1 и 2 изображены графики зависимости сопротивления и емкости системы окрашенная пластина-раствор от частоты переменного тока на 120, 130, 140 и 200 сутки испытания наилучшего состава (ЛКМ5).



Рисунок 1 – Зависимость сопротивления системы «окрашенная пластинараствор» от частоты переменного тока и продолжительности испытаний

Известно, что лакокрасочное покрытие защищает металл от коррозии, если емкость системы не зависит от частоты тока, а сопротивление обратно пропорционально частоте тока. В обратном случае, когда емкость системы изменяется с изменением частоты тока, а сопротивление претерпевает малые изменения, лакокрасочное покрытие не стойко к коррозии [3].



Рисунок 2 – Зависимость емкости системы «окрашенная пластина-раствор» от частоты переменного тока и продолжительности испытаний

Как видно рисунков 1 и 2, на 120, 130 и 140 сутки исследуемое покрытие эффективно защищает стальную пластину от коррозии. На 200 сутки наблюдается сильное изменение емкости системы, при практическом постоянстве сопротивления. Это свидетельствует о том, что молекулы воды и ионы хлорида натрия диффундировали через покрытие и на поверхности металла появились очаги коррозии (изменения внешнего вида покрытия не наблюдалось). Скорость коррозии при этом лимитируется по барьерному (за счет ухудшения условий обмена ионами) и в большей степени электрохимическому механизму. Таким образом, уже спустя 140 суток под покрытием создаются условия для протекания коррозионных процессов, но за счет ингибирующего действия питментов, входящих в состав лакокрасочного материала, скорость этих процессов небольшая.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 9.403-80 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей.

2.Loveday, D. EvaluationofOrganicCoatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 2: Application of EIS to Coatings. / Loveday, D., Peterson, P., JCT Coatings Tech, October 2004, 88–93 c.

3. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. / М. И. Карякина. М.: Химия, 1988.

УДК 621.357

Л.П. Милешко, А.С. Камышева, Н.А. Золотухина Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Впервые научное направление «Физико-химические основы обеспечения экологической безопасности» в науке «Экологическая безопасность» сформулировано Л.П. Милешко [1]. Сделан вывод о том, что термодинамический подход является эффективным для обоснования общей теории обеспечения экологической безопасности (ОТОЭБ) [2] применительно ко всем уровням: биосферы, государств, регионов, городов и предприятий.

Ранее в [3] было предложено использовать термодинамический анализ для оценки экологичности процессов анодного окисления металлов и полупроводников.

Целью настоящей работы является разработка методологических подходов к обеспечению экологической безопасности гальванических производств.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Проанализировать физико-химические особенности обеспечения экологической безопасности.

2. Разработать методологические подходы к оценке степени обеспечения экологической безопасности гальванических производств.

3. Предложить массив ионоселективных электродов для контроля содержания тяжелых металлов в водных и почвенных средах.

4. Разработать конструкцию и маршрутную технологию ионоселективного полевого транзистора.

В докладе освещены нижеперечисленные вопросы.

Анализ физико-химических особенностей обеспечения экологической безопасности (обзор).

Физико-химические основы обеспечения экологической безопасности [1].

Химические проблемы экологического мониторинга.

Мультисенсорные системы типа «электронный язык» [4].

Методологические подходы к оценке степени обеспечения экологической безопасности гальванических производств.

Термодинамический анализ процессов анодного окисления алюминия [5].

Термодинамический анализ процессов электролитического анодирования вентильных металлов в фосфатных электролитах [6].

Оценка степени обеспечения экологической безопасности процессов анодного окисления металлов и полупроводников [7, 8].

Таким образом, заложены основы научного направления в технологии электрохимических производств, обеспечивающего оценку степени экологической безопасности на стадии проектирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милешко Л.П. Физико-химические основы обеспечения экологической безопасности // Технологии техносферной безопасности. 2016. № 5 (69). С. 220-224. http://academygps.ru/1312/ 2. Милешко Л.П. Общая теория обеспечения экологической безопасности: монография. Таганрог: Изд–во ЮФУ, 2016. – 176 с. https:// elibrary.ru/item.asp?id=26127426

3. Милешко Л.П. Физико-химические и экологические аспекты рационального выбора электролитов для анодного окисления металлов и полупроводников // Известия ЮФУ. Технические науки. 2002. № 6 (29). С. 160-163.

4. Милешко Л.П., Котов В.Н., Королев А.Н., Черепахин И.И., Щербинин И.П, Шестова Е.А., Алхасов С.С., Камышева А.С. Мультисенсорные системы. Таганрог: Издательство Южного федерального университета, 2017. – 282 с.

5. Милешко Л.П., Хлебинская А.С. Термодинамические функции реакций анодного окисления алюминия // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 2. С. 27-29.

6. Хлебинская А.С., Милешко Л.П., Королева А.И. Термодинамические функции реакций анодного окисления вентильных металлов в фосфатных электролитах // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 2. С. 58-62.

7. Милешко Л.П., Нестюрина Е.Е., Хлебинская А.С. Анализ экологичности электролитов для анодного окисления алюминия // Технологии техносферной безопасности. 2014. № 2 (54). С. 32. http://academygps.ru/ttb

8. Хлебинская А.С., Милешко Л.П., Королева А.И. Анализ экологичности электролитов для анодного окисления металлов и полупроводников // Технологии техносферной безопасности. 2015. № 4 (62). С. 336-338. http://academygps.ru/ttb

УДК 621.793

Ю.А. Климош, С.Е. Баранцева, В.О. Стойков БГТУ, г. Минск

К ВОПРОСУ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Современное машиностроение требует постоянного совершенствования технологии получения отливок, улучшения чистоты их поверхности, значительного сокращения вредных для здоровья технологических операций. Качество литых заготовок зависит от правильности выплавки металла, качества изготовленной формы, разделительных покрытий, которые создают изолирующий слой между заливаемым металлом и поверхностью формы или стержня. Этот слой пре-
пятствует химическому взаимодействию металла и его оксидов с материалом формы и способствует легкому извлечению отливок.

Большинство разделительных покрытий импортируется, поэтому актуальной задачей является обеспечение литейного производства отечественными составами.

Пригаром называют дефект в виде трудноотделяемого слоя на поверхности отливки, образовавшегося вследствие физикохимического взаимодействия формы или стержня с расплавом и его оксидами. Различают три вида пригара: механический, химический и термический[1]. Разделительные покрытия являются наиболее эффективным средством борьбы с этим недостатком, так как их наносят на поверхность форм и стержней, создавая буферный защитный слой с заданными физико-химическими свойствами. От выбора и правильного применения покрытий в значительной степени зависит качество поверхности получаемых отливок, а в конечном итоге товарный вид и конкурентоспособность готовых литых изделий.

В литейной практике в основном используют покрытия, представляющие собой суспензии, то есть дисперсные структуры, включающие огнеупорный наполнитель (основу), связующее, суспензирующее вещество, растворитель (воду или органическую жидкость) и вспомогательные компоненты (например, структурирующие добавки, смачиватели, антисептики).Последние вводят для получения систем с заданными эксплуатационными свойствами.

В зависимости от характера отверждения можно выделить три группы противопригарных покрытий:

– твердеющие при тепловой сушке водные системы, в которых растворителем является вода;

– самовысыхающие, содержащие органический летучий растворитель и образующие пленки при его естественном испарении;

 самотвердеющие (водоразводимые) системы, упрочнение которых происходит в естественных условиях в результате химических превращений.

Возможность применения разделительныхпокрытий определяется конкретными условиями производства, то есть зависит от материала отливки, ее массы, толщины стенки, технологии изготовления форм и стержней, наличия необходимых исходных материалов, технологии приготовления и нанесения покрытий, культуры производства и других факторов.

Основным назначением разделительных покрытий является предотвращение взаимодействия расплавленного металла с материалом форм или стержней. Для этой цели в состав покрытия вводят ве-

щества повышенной огнеупорности на различных связующих. Составы разделительныхпокрытий весьма разнообразны, поэтомувыбор наполнителя для них определяется характером заливаемого металла, толщиной стенок, весом и габаритом отливок и рядом других факторов.

При изготовленииогнеупорных паст для литейных форм и стержнейиспользуется большое разнообразие компонентов: кварц пылевидный, каолин,графитскрытокристаллический,глина бентонитовая,железосодержащий пигмент, формалин,крахмалит,борная кислота, сажа отходов газоочисткии вода.Эффект от применения этих компонентов состоит в том, что достигается уменьшениеизноса технологического оборудования иулучшение санитарно-гигиенических условийтруда обслуживающего персонала[2].

В составах разделительных покрытий для литейных форм и стержней, помимо огнеупорных наполнителей, используется вода, лигносульфонат и кремнийорганический олигомер(1,1-диметилтрисилан-3-ол), содержащий в качестве функциональных группировок гидросилановые группы, добавление которого значительноповышает прочность и термостойкость разделительного покрытия[2].

Несмотря на большое количество и разнообразие разделительных покрытий, проблемой остается разработка составов композиций покрытий для кокильного литья расплава алюминия и цветных металлов. Поэтому особенно актуальным являетсясинтез покрытий с высокой термостойкостью и требуемой кроющей способностью, что обеспечивает не только высокую чистоту поверхности отливки, но и благодаря защитным теплоизолирующим свойствам, увеличивает срок службы дорогостоящих крупногабаритных стальных изложниц.

Задачей настоящего исследования является разработка состава антипригарного покрытия с использованием алюмофосфатной связки (АФС) и тугоплавкого недефицитного наполнителя, которое может разбавляться водой для получения консистенции, обеспечивающей нанесение тонкого слоя адгезионного покрытия на поверхностькокилей, применяемых при литье алюминиевого расплава.

Фосфатные связующие – это растворы фосфатов (обычно кислых), получаемые или нейтрализацией кислоты (оксидами или гидроксидами), или растворением реактивных фосфатов в воде. Они нашли широкое применение в производстве жаропрочных материалов, в том числе и покрытий [3].

В обогреваемый реактор с мешалкой заливалось расчетное количество экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с концентрацией H_3PO_4 в ней 72,5 %, которую нагревали до 100±5 °C и затем вводили расчетное количество A1(OH)₃ небольшими порциями. Полноту растворения определяли визуально по прозрачности раствора и отсутствию пены. Плотность поддерживалась в пределах (1,6-1,7) · 10³ кг/м³.

При растворении гидроксида алюминия протекает реакция с образованием гидро- и дигидрофосфатов и выделением тепла:

 $Al(OH)_3 + H_3PO_4 = Al_1(H_2PO_4)_3 + Al_2(HPO_4)_3 + H_2O + Q$

Были получены АФС с мольным соотношением P₂O₅: A1₂O₃ – 3:1; 3,5:1; 4:1. Вязкость получаемой связки непосредственно зависит от количества кислоты, внесенной при ее синтезе. Получаемый продукт целесообразно растворять в воде непосредственно после синтеза с целью получения удобно разливаемой жидкости. Цвет связки изменялся от бледно-желтого до желтоватого, pH – от 1 до2.

Для приготовления покрытия взвешивалось определенное количество АФС, после чего подбирались соотношения связки и наполнителя. В качестве наполнителя использовались алюмосиликатный шамот, отходы катализатора крекинга углеводородов нефти, гранитоидные отсевы – отходы производства дорожного щебня РУПП «Гранит» и природный базальт. Эти компоненты являются достаточно тугоплавкими, химически устойчивыми, а главное доступными и недефицитными.

Для получения алюмосиликатного шамота используются глины высокого качества с содержанием Al_2O_3 не менее 28%, а также технический глинозем, который смешивается с глинистым материалом. Он содержит большое количество оксида алюминия и потому является достаточно тугоплавким сырьем, используемым в производстве огнеупорных изделий.

В качестве катализатора крекинга углеводородов нефти в настоящее время используется цеолитсодержащий микросферический катализатор (размер частиц 35–100 мкм, площадь поверхности 300– 400 м²/г). Он представляет собой крекирующий цеолитный компонент, нанесенный на аморфную алюмосиликатную матрицу. В катализаторе крекинга также содержатся добавки, уменьшающие истирание катализатора, и промоторы дожигаСО.

Гранитоидные отсевы отличаются постоянством химического состава благодаря существенному усреднению вследствие неоднократного промежуточного дробления. Температура начала плавления гранитоидной породы составляет 1180±5 °C.

Природный базальтпредставлен в основном плагиоклазом и клинопироксеном, в небольших количествах присутствуют оливин и рудные минералы (магнетит, ильменит), анальцим. Температура

начала плавления базальтов составляет 1160±5 °С.

Важно, чтобы наполнитель не содержал посторонних включений, а также был достаточно измельченным, поэтому все порошки наполнителей просеивались через сито № 0063.

К взвешенным компонентам добавлялась вода до консистенции, удобной для нанесения. Покрытия наносились на предварительно разогретые до 70–75 °C образцы стали марки Ст 45. Кроме того, также были опробованы покрытия на чугуне и сталях марок Ст 3, X18H10T и M2T. Нанесение велось с помощью кисти, толщина слоя покрытия составляла 0,3–1 мм. Затем покрытия сушились в течение 15–20 минут на разогретом металле или в течение 1ч при комнатной температуре

В результате проведенных экспериментов установлено, что из изученных наполнителей покрытия с использованием гранитоидных отсевов и базальта обладают достаточным сцеплением с поверхностью стальной заготовки, отсутствием склонности к вспучиванию, поэтому они рекомендованы для использования в качестве наполнителя литейных покрытий кокилей для получения алюминиевых отливок необходимого качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скамьянова, Т.Ю. Физико-химические основы литейных процессов / Т.Ю. Скамьянова. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – 97 с.

2. Валисовский, И.В. Пригар на отливах: монография. – М.: Машиностроение, 1983. – 192 с.

3. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. Санкт-Петербург. – 2008. – С. 45, 105-114.

УДК 66.087

А.Ф. Минаковский, В.И. Шатило, Н.С. Дашко, А.А. Черник, П.Б. Кубрак, Е.В. Копач Белорусский государственный технологический университет

КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ЖИДКИХ NS И NKS УДОБРЕНИЙ

Важным средством интенсификации сельскохозяйственного производства является использование минеральных удобрений. При этом у аграриев всё большим спросом пользуются жидкие минеральные удобрения, которые обладают рядом преимуществ. В производст-

ве жидких форм удобрений не предусматриваются энергоемкие стадии упарки, кристаллизации, грануляции, сушки и кондиционирования, что значительно удешевляет их производство. Жидкие удобрения не пылят, не слеживаются, легко смешиваются и не расслаиваются, отличаются свободной текучестью, по своей агрохимической эффективности равноценны твердым удобрениям, обеспечивают возможность полной механизации всех процессов внесения при обработке почвы.

В наибольших объемах производятся жидкие азотные удобрения. Основными компонентами, которых, в том числе и карбамидаммиачной смеси (КАС), являются мочевина и нитрат аммония.

Популярность КАС обусловлена возможностью комбинирования (смешивания) с другими удобрениями, средствами защиты растений и микроэлементами.

В последнее время стало уделяться большое внимание обеспеченности сельскохозяйственных культур серой. Применение серосодержащих удобрений становится актуальным в результате роста урожайности культур, изменения структуры севооборотов, сокращения объемов внесения органических удобрений, а также снижения использования пестицидов, содержащих серу.

В настоящее время в мире выпускаются жидкие NS и NK удобрения различных марок и составов. ЖидкоеNS удобрениемарки 24:6 получают на основе системы $CO(NH_2)_2-(NH_4)_2SO_4-NH_4NO_3-H_2O[1]$, удобрение марки 15:8 – на основе системы $CO(NH_2)_2-(NH_4)_2SO_4-H_2O[2]$, а марку15:6 – на основе системы $CO(NH_2)_2-NH_4NO_3-NH_4OH-KC1-K_2CO_3-H_2O[3]$.

В связи с этим исследования по разработке новых композиций жидких комплексных удобрений (ЖКУ) на основе мочевины, нитрата и сульфата аммония, сульфата калия, с целью создания удобрений, содержащих в своем составе помимо азота – калий и серу, являются актуальными. На основе проведенных авторами исследований по изучению растворимости при 0°C в системах $CO(NH_2)_2$ -NH₄NO₃-(NH₄)₂SO₄-H₂O, $CO(NH_2)_2$ -NH₄NO₃-K₂SO₄-H₂O, $CO(NH_2)_2$ -(NH₄)₂SO₄-H₂O были определены оптимальные марки жидких комплексных NS и NKS удобрений: 22:7(S),16:0:6:12(S), 21:0:3:1(S). Указанным маркам соответствуют составы растворов (масс. %): $CO(NH_2)_2 - 32,6$, NH₄NO₃ – 3,2, (NH₄)₂SO₄ – 27,8, H₂O – 36,4; $CO(NH_2)_2 - 15,4$, (NH₄)₂SO₄ – 43,4, K₂SO₄ – 10,7, H₂O – 30,5; $CO(NH_2)_2 - 38,7$, NH₄NO₃ – 7,9, K₂SO₄ – 5,7, H₂O – 47,7.

Для готовых форм ЖКУ основными требованиями, наряду с высоким содержанием питательных компонентов, являются низкая температура кристаллизации, и низкая коррозионная активность по отношению к углеродистой стали, из которой изготовлены большинство емкостей и трубопроводов для их транспортировки.

Поскольку новые композиции удобрений отличаются по химическому составу от удобрений типа КАС, необходимо исследовать их коррозионную активность.

Исследование коррозионной активности ЖКУ проводили на образцах из стали марки СтЗ весовым методом.

Весовой показатель коррозии K_m (г/м²·ч) рассчитывали по формуле:

$$K_{m} = \Delta m / (S \cdot \tau), \qquad (1)$$

где Δm – изменение массы корродирующего металла, г; S – площадь поверхности коррозии, м²; τ – время испытаний, ч.

Глубинный показатель П (мм/год), характеризующий глубину проникновения коррозионного разрушения в течение определенного времени, рассчитывали по формуле:

$$\Pi = K_{\rm m} \cdot 8,76 \,/\rho,\tag{2}$$

где р – плотность корродирующего метала, г/см³; 8,76 – коэффициент, учитывающий перевод единиц измерения.

При проведении коррозионных исследований весовым методом установлено, что весовой показатель коррозии для стальных образцов в растворе NS удобрений снижается со временем испытания с 4,52 г/м²·ч после 3 часов выдержки до 1,02 г/м²·ч после 168 ч выдержки. При более длительных испытаниях весовой показатель коррозии практически не изменяется, что связано с образованием защитной пленки на поверхности образцов, состоящей продуктов коррозии. На поверхности образцов наблюдалось образование рыхлой пленки из продуктов коррозии стали, которая не обладала достаточной сплошностью и плотностью для механической защиты от воздействия коррозионной среды. Глубинный показатель при этом составил 5,01 мм/год для 3 часов испытаний и 1,13 мм/год для 168 часов. Коррозионная стойкость СтЗ при этом соответствует 9 баллу стойкости, что свидетельствует о высокой коррозионной активности NS удобрений.

Определено, что коррозионная активность NKS удобрений значительно ниже по сравнению с NS удобрениями. Скорость коррозии стали СтЗ в значительной степени зависит о времени выдержки образцов в средеNKS удобрений. Весовой показатель коррозии снижается более чем в 20 раз при длительном испытании образцов и составляет 5,33 г/м².ч при трехчасовом испытании и 0,231 г/м².ч при выдержке 168 часов. Это свидетельствует об образовании на поверхности стали плотной защитной пленки из продуктов коррозии, препятствующей подводу агрессивной среды к металлу. При длительной выдержке стальных образцов в средеNKS удобрений стойкость стали Ст3 соответствует 6 баллу стойкости.

Таким образом, NS и NKSудобрения являются средами с высокой коррозионной активностью. При этом в среде NKS может происходить образование плотной пленки из продуктов коррозии повышающей коррозионную стойкость стали. Тем не менее, для более эффективной защиты стальных изделий от коррозии в таких средах необходимо проведение дополнительных мероприятий, например, таких как ингибиторная защита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жидкое азотное удобрение и способ его получения: пат. 3173 Респ. Беларусь, МПК С 05 С 9/00, С 05 С 13/00 / И.П. Короткий, А.А. Лакомкин, А.А. Конон, В.В. Агеев, И.И. Котович; заявитель Гродненское производственное объединение «Азот» им. С.О. Притыцкого. – № 950144; заявл. 20.03.95; опубл. 30.12.99 // Гос. Патентный комитетРесп. Беларусь. – 5 с.

2. Method for producing a fertilizer containing ammonium sulfate and urea: пат. 01/51429 WO, МПК С 05 С 1/00, С 05 С 13/00, С 05 С 3/00 / В. Horst, К. Wolfgang, L. Heinz, W. Hans-Joachim, W. Hans-Dieter; заявитель Piesteritz Stickstoff. – № 10001082.2; заявл. 13.01.2000; опубл. 12.01.2001 / Deutsches patent- und markenamt. – 27 c.

3. Жидкое азотно-калийное удобрение: пат. 2203869 РФ, МПК С 05 С 13/00, С 05 D 1/00 / А.И. Серебряков, В.Ф. Духанин; заявитель А.И. Серебряков, В.Ф. Духанин. – № 2001129101/12; заявл. 29.10.2001; опубл. 10.05.2003 // Российское агентство по патентам и товарным знакам. –2003. – 5 с.

А.Ю. Бровин, канд. техн. наук; А.И. Фесенко, асп.; А.В. Гончаренко, магистрант; В.В. Дыман, магистрант НТУ "ХПИ" г. Харьков

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА КАТАФОРЕТИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ ГИДРОКСИАПАТИТА НА ТИТАН

Известно, что искусственно созданный аналог неорганической составляющей костной и зубной тканей, гидроксиапатит (ГА) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ способен ускорять остеогенез и восстанавливать поврежденную кость, не вызывая негативных реакций со стороны иммунной системы [1,2]. Такие свойства гидроксиапатита находят применение в технологии изготовления металлических имплантов. При этом гидроксиапатитные покрытия, как правило, наносятся на поверхность несущей основы, изготовленной из сплавов титана.

Большая часть предложенных способов получения гидроксиапатитных покрытий имеют существенные недостатки: золь-гель, электролитическое и плазменное осаждение не обеспечивают хорошую воспроизводимость фазового и элементного состава, его однородность. Также актуальна проблема загрязнения покрытий компонентами растворов и слабой адгезии, которая обусловлена загрязнением подложек [2].

Существующие способы катафоретического нанесения дисперсного гидроксиапатита на титановую основу из водных электролитов обеспечивают осаждение покрытий на металлические поверхности сложного профиля. Однако равномерность таких осадков и скорость осаждения не всегда удовлетворительны. В представленной работе для нанесения покрытий использованы гетерогенные системы на основе низших алканов, а для интенсификации электрофоретического процесса предложено использование добавки, обладающей протондонорными свойствами.

Известно, что спирты в присутствии оснований ведут себя как слабые кислоты и проявляют протондонорные свойства. Таким образом, они могут диссоциировать с образованием протона и алкоксиданиона. 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 заряжания поверхности приведена в работе [4]. 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 достаточного количества заряженных частиц необходима определенная выдержка системы.

Вероятный механизм процесса в присутствии активной протондонорной добавки приведен на рис.1.



Рисунок 1 – Схема вероятного механизма процесса заряжания поверхности частиц гидроксиапатита в присутствии протондонорной добавки

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. За счет более высокой степени диссоциации добавки процесс образования заряженных частиц гидроксиапатита значительно ускоряется. Также было обнаружено значительное влияние концентрации добавки на скорость электрофоретического процесса. Целью настоящей работы была количественная оценка этого влияния.

Дисперсный гидроксиапатит получали по методике, описанной в [2]. Конечный размер частиц в электролите не превышал 20 мкм. Процесс катафоретического осаждения проводился при напряженности электрического поля 45-50 В/см. Дальнейшее повышение этого параметра ускоряет процесс, но негативно сказывается на равномерности покрытия [4]. Катодная плотность тока составляла от 0,20 до 0,25 мА/см², температура поддерживалась в пределах от 293 до 295К. В качестве электролита использовалась суспензия с содержанием твердой фазы гидроксиапатита в количестве 12 г/дм³.

Была получена зависимость скорости электрофоретического процесса от концентрации протондонорной добавки (рис. 2).



Рисунок 2 – Зависимость скорости катафоретического осаждения гидроксиапатита от концентрации протондонорной добавки

Анализ полученных данных свидетельствует, что даже небольшие количества протондонорной добавки более чем в два раза ускоряют процесс осаждения. Увеличение концентрации от 25 до 85 ppm дополнительно увеличивает скорость катафореза на 60-70%, однако дальнейшее повышение концентрации начинает сказываться на однородности и равномерности полученных покрытий на образцах имплантов сложной геометрической формы. Уже при величинах концентрации добавки близких к 100 ppm покрытие становится рыхлым и наблюдается его 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. Таким образом, можно сделать вывод о том, что для получения равномерных покрытий на образцах имплантатов сложной формы целесообразно использовать протондонорную добавку в концентрации 60-80 ppm. В результате экспериментов на металлической основе (сплав Ti-6A1-4V, также известный как BT-6) были получены равномерные осадки гидроксиапатита, которые затем были подвергнуты обжигу и оплавлению в атмосфере инертного газа. Полученное сплошное покрытие обладает отличной адгезией к основе и представляет 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. Синтезнанокристаллическихпленокгидроксиапатита / 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 // Конденсированныесредыимежфазныеграницы. – 2007. – Т.9. – №3. – С. 209-215.

3. Zude FENG, Qishen SU, Zuochen LI. Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coating. JMaterSciTechnol, 2003, 19(01): p. 30-32.

4. А.Ю. Бровин, А.И. Фесенко, В.И.Тычина. Нанесение гидроксиапатита на сплавы титана катафоретическим методом // Современные электрохимические технологии и оборудование: материалы докладов Международной научно-технической конференции, 24–25 ноября 2016 г. – Минск: БГТУ, 2016. – С.282-285

УДК 621.793

Б.И. Байрачный, проф., д-р техн. наук Ю.А. Желавская, научн. сотр, канд. техн. наук Н.А. Руденко, аспирант, А.М. Финогенов, студ. НТУ"ХПИ", Харьков

КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОСАЖДЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ НИКЕЛЬ-ВАНАДИЙ И НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМ

Сплавы никеля с вольфрамом и ванадием обладают высокой стойкостью к износу и каталитической активностью. Они с успехом используются вместо хромовых покрытий, осаждение которых имеет высокую экологическую опасность [1, 2]. Они также имеют высокую каталитическую активность при использовании в электросинтезе во-

дорода в качестве катодных материалов. Существующие электролиты осаждения сплавов Ni-W и Ni-V с использованием пирофосфатов и цитратов не обеспечивают стабильность технологических параметров, а количество ванадия и вольфрама в сплавах не превышает 0,5%. Сплавы никеля с вольфрамом и ванадием на стальную и медную основу возможно осаждать из кислых хлоридных электролитов. Добавками в хлоридные электролиты, которые обеспечивают наличие в сплавах вольфрама и ванадия, являются вольфраматы и ванадаты.

В данной работе изучены кинетические зависимости совместного осаждения никеля с вольфрамом и с ванадием из кислых хлоридных электролитов и влияние активирующих добавок на увеличение содержания этих компонентов в сплавах.

Для исследований использованы электролиты, состав которых приведен в таблице 1.

		Параметры электролиза				Содержание
№	состав электролита, г/дм ³	pН	ј , А/дм ²	t, ⁰ C	τ, час	компонета в
		1	J* 11	,	,	сплаве, %
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O - 200$					
1	HCl - 100	$-1 \div 0$	5 – 50	20 – 25	0,5	0,5
	NH ₄ VO ₃ (намет.) - 1					
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O - 200$					
2	HCl - 100	-1 ÷ 0	5 50	20 25	0.5	0,95
2	NH ₄ VO ₃ (на мет.) - 1		5 - 50	20 - 23	0,5	
	Добавка орг.к-ты – 2					
	$NiCl_2$ ·6 $H_2O - 200$	12				
3	$Na_2WO_4 - 15$	4,2 -	0,5 – 2	25 – 30	1	2,8
	$H_3BO_3 - 20$	4,5				

Таблица 1 – Состав электролитов и параметры электролиза

Кинетические характеристики осаждения сплавов установлены на основе анализа поляризационных зависимостей, а состав сплава определялся с помощью рентгеноструктурного анализа.

На рис. 1 приведены потенциодинамические зависимости осаждения сплава никель-ванадий.

В интервале потенциалов стального катода $E = -0,2 \div -1,0$ В скорость осаждения на начальной стадии возрастает незначительно, а при потенциалах отрицательнее E = -0,6 В она увеличивается от 10 до 30 А/дм². Процесс осаждения сплава сопровождается интенсивным выделением водорода на катоде.



Рисунок 1 – Потенциодинамческие зависимости осаждения сплава Ni-V: 1 – без добавки; 2 – с добавкой.

При введении добавки органической кислоты в количестве 2 г/дм³ величина катодной поляризации снижается на 50–100 мВ. Покрытие Ni-V формируется более мелкокристаллическим. Содержание ванадия в сплаве в присутствии добавки увеличивается с 0,5 до 0,95%. Механизм восстановления ванадия из данного электролита характеризуется ступенчатым восстановлением VO₃⁻ - иона до металла [3].

На рис.2 показаны потенциодинамические кривые осаждения сплава Ni-W из хлоридного электролита. В отличии от осаждения чистого никеля (кp.1) катодные кривые характеризуются существенным торможением скорости осаждения сплава. В интервале потенциалов $E = -0.8 \div -1.1$ наблюдается торможение осаждения сплава, которое обусловлено ступенчатым восстановлением вольфрама из $WO_4^{2^-}$ иона до металлического вольфрама. Из электролита содержащего 200 г/дм³NiCl₂ в сплав осаждается 2,5 - 2,8 % вольфрама. Осаждение сплава Ni-W как и сплава Ni-V характеризуется выходом по току, не превышающим 10%.



Рисунок 2 – Потенциодинамические зависимости осаждения сплава Ni-W из хлоридного электролита с содержанием NiCl₂·6H₂O, г/дм³: 1– 200; $2 - 200 \text{ (cWO}_4^{2^-}$); 3 – 20 (с WO₄²⁻)



Рисунок 3 – Хронопотенциограммы осаждения сплава Ni-W из хлоридного электролита при j, A/дм²: 1 – 2,5; 2- 2; 3 - 1,4; 4 – 1; 5 - 0,5

Приведенные данные свидетельствуют о возможности осаждения сплавов Ni-V и Ni-W из кислых хлоридных электролитов, более простых по составу и стабильных в процессе работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нанда Ту. Электроосаждение сплава никель-вольфрам. / М.Р. Павлов, В.Н. Кудрявцев // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т.22. – №8. – С. 67–70.

2. Каталітичні та захісні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія / М.В. Ведь, М.Д Сахненко. – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с.

3. Загальна та неорганічна хімія. Підр. для студ. вищ. навч. закл. / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовський, С.І. Іванов. – К.: Пед. преса, 2000. - 787 с.

В. Б. Байрачный, проф., канд. техн. наук; Н. А. Забияка, асп.; С. Г. Желавский, доц., канд. техн. наук; Л. Н. Бондаренко, науч. сотр. НТУ "ХПИ", Харьков

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК-7 В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ДЛЯ СИНТЕЗА ВОДОРОДА

Вопросам синтеза водорода в настоящее время посвящено большое количество научно-технических разработок, главным образом, для использования его в качестве альтернативного и экологически безопасного источника тепловой энегрии [1]. Наибольшие его объемы получают высокотемпературной конверсией природного газа и угля [2]. Однако такой водород требует дополнительной очистки от примесей и стоимость его в промышленных масштабах в 8-10 раз выше по сравнению с природным газом.

Альтернативными способами синтеза водорода в настоящее время являются химико-термические циклы с помощью которых получают водород с помощью взаимодействия некоторых металлов с растворами, в которых происходит их растворение с выделением водорода. Одним из наиболее перспективным в этой проблеме есть синтез водорода растворением алюминия или его сплавов в щелочных растворах. Учитывая огромные объемы производства алюминия его использование в виде сплавов и отходов производства может реально снизить стоимость водорода синтезированного растворением этих сплавов в щелочных растворах.

Настоящая работа посвящена изучению кинетических параметров растворения литейного сплава АК-7 в растворах NaOH с добавками NaCl. Этот сплав производится в большом количестве для изделий машиностроения и строительной промышленности. Он имеет в своем составе 5-7% кремния. Остальные примеси не превышают 1%, поэтому он является перспективным в проблеме алюмоводородной энергетики.

В щелочных растворах алюминий растворяется с образованием алюмината и комплексных гидроксидных ионов [Al(OH)₄]: при pH>11 реакция растворения протекает по механизму коррозии с водяной деполяризацией. Реакции ионизации алюминия протекают ступенчато и включают стадии взаимодействия оксидной пленки с гидроксидом и растворение металла по реакциям [3,4]:

$$Al_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAlO_2 + H_2O \tag{1}$$

$$Al+OH^{-} \rightarrow AlOH_{anc} + e^{-}$$
(2)

$$AlOH_{arc}+2OH^{-} \rightarrow AlOOH+H_2O+2e^{-}$$
(3)

$$AlOOH+OH^{-}+H_{2}O\rightarrow[Al(OH)]^{-}$$
(4)

$$H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$$
(5)

На скорость указанных реакций оказывают влияние концентрация гидроксида, ионы активаторы растворения (Cl⁻, Br⁻) и температура.

Из приведенных реакций следует, что при взаимодействии алюминия или его сплавов образуются алюминат и комплексные ионы алюминия, а также металлический алюминий, имея высокий отрицательный потенциал взаимодействует с водой с образованием водорода и гидроксильных ионов. На рис. 1 приведены зависимости количества выделившегося водорода при растворении сплава алюминия АК-7 в растворах NaOH с добавками NaCl при температуре (20-25°C).



Рисунок 1. – Зависимость объема водорода выделившегося от растворения АК-7 от концентрации NaOH. Кривые: 1 - 50 г/дм³; 2 – 200 г/дм³; 3 – 150 г/дм³; 4 – 200 г/дм³; t=20°C.

Они свидетельствуют о росте скорости растворения алюминия при увеличении концентрации NaOH. Количество растворившегося алюминия в течении 1 часа при росте концентрации NaOH от 50 г/дм³ до 200 г/дм³ увеличивается в 2,25 раза, а количество водорода увеличилось в 3 раза.

Рост концентрации активатора NaCl также повышает скорость растворения алюминия и количество выделившегося водорода (рис. 2).

Увеличение его концентрации от 1 до 10 г/дм³ линейно увеличивает объем выделившегося водорода от 0,15 до 1,5 см³ в расчете на 1 см² поверхности алюминия от времени выдержки и почти не влияет от увеличения содержания NaCl. Изучение влияния концентрации NaOH и NaCl на удельные параметры растворения (убыль веса и объем водорода) в интервале температур (20-50°С). Свидетельствует, что скорость растворения алюминия в растворе NaOH 100 г/дм³ с 5 г/дм³ NaCl при температуре (30-40°С) увеличивается в 3 раза по сравнению с температурой 20°С.



Рисунок 2. – Зависимость объема водорода выделившегося от растворения АК-7 от концентрации NaCl. Кривые: 1 - 1 г/дм³; 2 – 2 г/дм³; 3 – 5 г/дм³; 4 – 10 г/дм³; t=20°C.

Изучение влияния нескольких факторов на процесс растворения алюминия позволил установить области оптимального растворения и эмпирические зависимости процесса взаимодействия алюминия с щелочными растворами.

На рис. 3 и рис. 4 приведены зависимости влияния на количество получаемого водорода растворением сплава АК-7 при взаимодействии двух факторов концентрации NaOH (рис. 3) и NaCl (рис. 4).



Рисунок 3. – Обьем водорода выделившегося от растворения АК-7 от влияния концентрации NaOH и времени экспозиции

Эти зависимости интерпретируются в виде плоскостей изменения объема водорода при изменении концентраций NaOH и NaCl. Эти зависимости отражены в виде эмпирических уравнений для приведенных концентраций и температур электролита.



Рисунок 4. – Обьем водорода выделившегося от растворения АК-7 от влияния концентрации NaCl и времени экспозиции

Так уравнение (6) отражает зависимость объема водорода от концентрации NaOH и времени растворения:

V = -8,4038 + 0,1287x + 0,2855y + 0,009xy(6)

Уравнение (7) устанавливает зависимость объема выделившегося водорода от концентрации активатора NaCl и времени растворения:

V=1,1965+0,6689x+0,6869y-0,0072xy(7)

Таким образом, в работе изучен процесс синтеза водорода путем растворения алюминиевого сплава АК-7 и установлены количественные зависимости потребления алюминия для получения заданных объемов водорода. Эти данные позволяют определить технологические параметры синтеза водорода в качестве источника экологически безопасной тепловой энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л.Ф. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы/ Л. Ф. Козин, С. В. Волков // К.: Наукова думка. – 2006. – 773 с.

2. Степаненко А. М. Общая и неорганическая химия. Часть II/ А. М. Степаненко, Л. Г. Рейтер, В. М. Ледовских, С. В. Иванов // К.: Педагогічна преса. – 2000. – 783 с. 3. Лукащук Т. С. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия/ Т. С. Лукащук, В. И. Ларин // Вестник Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина. – 2009. - №870. Сер.: Химия. – Вып. 17 (40). – с. 253-258.

4. Григорьева И. О. Электрохимическое поведение алюминия в растворах гидроксида амония и гидроксида натрия/ И. О. Григорьева, А. Ф. Дресвянников, О. Ю. Масник, Р. А. Закиров //Вестник Казанско-го технологического университета. – 2011. – Сер.: Химия. – Вып. 6 (24). - с. 72-78.

УДК 66.087

В.А. Ашуйко, Н.П. Иванова, Л.Н. Новикова, И.Н. Кандидатова БГТУ, Минск

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПИГМЕНТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ОТХОДОВ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Отходы растворов электролитов гальванических производств могут быть использованы в качестве исходных компонентов для синтеза антикоррозионных пигментов, содержащих фосфаты переходных металлов, поскольку содержат хромофорные ионы в высокой концентрации. Это позволит одновременно избежать загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, а также возвратить в производство ценные вещества и соединения.

Получение пигментных соединений из отработанных растворов электролитов удовлетворяет требованиям, которые предъявляются к методам очистки. Согласно этим требованиям, образующиеся осадки должны представлять собой конечный товарный продукт [1], либо они могут быть использованы в качестве вторичного сырья для переработки на других предприятиях.

Для окрашивания металлических изделий, как правило, наносится несколько покрывных слоев, причем основную противокоррозионную функцию выполняет грунтовочный слой, защитное действие которого в основном определяется природой компонентов лакокрасочного материала, в особенности пигментов и наполнителей [2].

В качестве объектов изучения были использованы отработанные электролиты никелирования, хромирования, меднения и цинкования действующих промышленных предприятий Республики Беларусь

(ОАО «Минский тракторный завод», ОАО «Сморгонский завод оптического станкостроения»).

После определения исходного содержания хромофорных ионов никеля, хрома (III), меди (II) и цинка в отработанных растворах электролитов из них планировалось получить фосфатсодержащие пигменты, которые предположительно должны обладать высокими антикоррозиоными свойствами. Фазовый состав полученных образцов исследовали при помощи рентгенофазового анализа, (CuK_α-излучение, $2\Theta = 20-80^{\circ}$, дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker (Германия)). Идентификация соединений проводилась по данным картотеки ICDD JCPDS. Фазовый состав полученных образцов приведен в таблице.

	Таблица	
N⁰	Обозначение образца	Фазовый состав
1	фосфат никеля	Ni ₃ (PO ₄) ₂
2	фосфат хрома (III)	CrPO ₄ , Cr ₂ (SiO ₃) ₃ (до 5%)
3	пирофосфат цинка	$Zn_2P_2O_7$
4	фосфат цинка	$Zn_2(PO_3)_4$ (основная фаза), $Zn_2P_2O_7$, $Zn_3(PO_4)_2$
5	фосфат меди	Си ₃ (РО ₄) ₂ (основная фаза)

исследований технико-физические Согласно результатам свойств (маслоемкость, рН водной вытяжки и водорастворимость) все полученные образцы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к пигментам для защитных лакокрасочных покрытий. Электрохимическим и весовым методами были исследованы антикоррозионные свойства полученных фосфатсодержащих пигментов. Методика получения одно- и двухслойных грунтовочных покрытий, а также параметры электрохимического метода изучения антикоррозионных свойств приведены в [3]. Количественно действие пигментов на скорость коррозионного процесса характеризовали весовым К_m и глубинным П показателями [4], которые характеризуют изменение массы образца на единицу поверхности в единицу времени и глубину проникновения коррозионного разрушения в течение определенного времени соответственно. Согласно проведенному анализу тока коррозии и весового показателя коррозии стали с одно- и двухслойным грунтовочным покрытием на основе полученных фосфатов установлено, что покрытия, содержащие фосфаты цинка и никеля относятся к совершенно стойким (П менее 1 мкм/год) [4]. К весьма стойким [4] относят покрытия, содержащие фосфаты хрома (III) и меди (II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М. : Глобус, 1998.

2. Дринберг А.С. Ицко Э. Ф., Калинская Т. В. Антикоррозионные грунтовки. СПб : : НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006.

3. Ашуйко В.А., Акулич Н.Е. Иванова Н.П. и др. Получение окрашенных соединений меди из отработанных электролитов меднения и изучение возможности их использования в качестве антикоррозионных пигментов // Свиридовские чтения; сб. ст. Минск, 2016. Вып. 12. С. 40–46.

4. Иванова Н. П., Жарский И. М. // Коррозия и защита металлов: лаб. практикум. Минск : БГТУ, 2007. 94 с.

УДК 66.087

Меджидзаде В.А., Мамедова С.П., Алиев А.Ш. Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Нагиева НАН Азербайджана ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕЛЕНИТ ИОНОВ ИЗ ЦИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

Селен - один из самых важный компонентов в производстве фотоэлектрических и фоточувствительных устройств. Поэтому исследование получения селенсодержащих полупроводниковых соединений с различными способами всегда актуален.

В литературе имеется ряд работ посвященных электрохимическому получению полупроводниковых тонких пленок селена с разными металлами из различных электролитов [1-3]. Литературные данные привели к выводу что, кинетика и механизм процесса электрохимического восстановления каждого компонента по отдельности из выбранного электролита в каждом исследовании происходит по разному. Как известно, электрохимический метод самый простой среди существующих методов получения полупроводниковых тонких пленок.

В настоящей работе рассмотрены процессы электровосстановления селенит иона из цитратных растворов.



Рисунок 1 – Электрохимическое восстановление тиосульфат ионов из цитратных растворов. Состав электролита (моль/л): $0,05 H_2 SeO_3 + 5 \cdot 10^{-3} C_6 H_8 O_7; T=$ 298 K; $E_V = 0.02 V/s.$ Как видно из рисунка, электрохимическое восстановление селенит ионов из цитратных электролитов происходит в интервале потенциалов 0,28 - 0,13 В. Начиная с 0,2 В потенциала поверхность электрода покрывается красно-золотистой пленкой и процесс продолжается до – 0,5 В. После этого потенциала наблюдается выделение водорода. Поэтому электрохимическое восстановление селенит ионов из цитратных растворов изучено до этого потенциала.

Дальнейшее исследование посвящено изучению различных факторов на процесс электровосстановления. При этом изучено влияние температуры, развертки потенциала, концентрации и др. С помощью этих исследований предложен состав электролита и режим электролиза для электрохимического восстановления селенит ионов из цитратных электролитов. Используя эти данные, в дальнейшем будет осуществлен процесс совместного электроосаждения селена с висмутом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев А.Ш. Электрические свойства тонких электролитических слоев CdSe// KimyaProblemleri, 2008, №2, с.394-395.

2. Алиев А.Ш., Эминов Ш.О., Солтанова Т.Ш., Меджидзаде В.А., Кулиев Д.А., Джалилова Х.Д., Тагиев Д.Б. Электрохимическое получение тонких пленок сульфида кадмия на никелевых электродах и исследование их морфологии // Kimya Problemleri, 2016, № 2, с. 139-145

3. Dobrovolska T.S., Fitzner K. Electrodeposition of Ag-Se coatings // Archives of metallurgy and materials, 2005, V. 50, issue 4, p. 1017-1026 В.Д. Калугин, проф., д-р хим. наук, М.В. Кустов, доц., канд. техн. наук,
В.В. Тютюник, ст. науч. сотр., д-р техн. наук НУГЗ Украины, г. Харьков;
Г.Г. Тульский, проф., д-р техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков;
О.В. Сидоренко доц., канд техн. наук ХНПУ им. Г.С. Сковороды, г. Харьков

УСТАНОВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ОБРАТИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА ЭЛЕКТРОДНОЙ СИСТЕМЫ И ВЛИЯНИЕ ЕГО НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА МЕТАЛЛИЗАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Явление обратимости ряда напряжений Н.Н. Бекетова связано, как утверждал сам автор, с изменением химического состава раствора в межфазном слое, что определяет возможности дальнейшего протекания процесса в заданном направлении.

В данной работе исследование особенностей кинетики химического восстановления серебра на активированной поверхности диэлектрика выполнено с использованием метода хронопотенциометрии.

Электрохимическая цепь общей Ox-Red системы имеет вид:

$$A(-) Pd(\mathcal{A})/Co(II)/Co(III)/[Co(NH_3)_5]^{2+},$$

$$[Co(NH_3)_6]^{3+}, [Ag(NH_3)_2]^{4}/Ag(+)K$$
(1)

Электрохимическая система (1) работает на основе термодинамического разрешения реакции восстановления $[Ag(NH_3)_2]^+$:

$$\left[Ag(NH_{3})_{2}\right]^{+} + \left[Co(NH_{3})_{5}\right]^{2+} = Ag \downarrow + \left[Co(NH_{3})_{6}\right]^{3+} + NH_{3}$$
(2)

Задача исследования – выяснить причины быстрого снижения скорости серебрения (до нуля) во времени. Для решения поставленной задачи представлены результаты сравнительного анализа E_0 и E_{crau} на различных электродах в различных по составу растворах (табл. 1, 2). Для рабочего раствора установлена малая фактическая величина ΔE (20 мВ), которая имеет в процессе осаждения (табл. 3) тенденцию к обратимости. Согласно рис. 1, (кр. 5, 6), явление обратимости потенциалов систем (3) и (4), когда $\Delta E = 0$, наблюдается при $\tau \approx 30$ мин., что находится в полном соответствии с экспериментом по химическому серебрению диэлектриков.



Рисунок 1 – Хронопотенциометрия Ptэлектрода в растворах различного состава (моль/л): 1 – CoSO₄ (0,15); 2 – CoSO₄ (0,15) + NH₄HSO₄ (0,50); 3 – CoSO₄ (0,15) + NH₄HSO₄ (0,50) + NH₃ (2,00); 4 – AgNO₃ (0,03); 5 – AgNO₃ (0,03) + NH₃ (2,00); 6 – AgNO₃ (0,03) + NH₃ (2,00) + NH₄HSO₄ (0,50); 7 – AgNO₃ (0,03) + NH₃ (2,00) + NH₄HSO₄ (0,50) + CoSO₄ (0,15)

Таблица 1 – Стандартные (E₀) и стационарные (E_{стац}.) потенциалы различных металлов в растворах различной химической природы.

	1	AA		1 1 1
$Me/Me^{n^{+}}, a = 1$	E ⁰ , B [4]	$Me/MeL_m^{n+}, a = 1$	E ⁰ , B [4]	ΔΕ, Β
Pt/Pt ²⁺	+1,190	$Pt/[Pt(NH_3)_6]^{2+}$	+0,521	0,669
a) Ag/Ag ⁺	+0,800	6) $Ag/[Ag(NH_3)_2]^+$	+0,373	0,427
Ni/Ni ²⁺	-0,250	$\mathrm{Ni}/[\mathrm{Ni}(\mathrm{NH}_3)_6]^{2+}$	-0,490	0,240
Co/Co ²⁺	-0,277	$\mathrm{Co/[Co(NH_3)_6]}^{2+}$	-0,420	0,143
Γ	Me/Me ^{<i>n</i>+} (C	$L_{1}(C), L_{2}(C)$	Е _{стац.} , В	ΔΕ, Β
1. Pt/CoSO ₄ (0	0,15 M)		+0,515	•
B) 2. Ni/CoSO ₄ (0,15 M)		+0,100	•
3. Co/CoSO ₄ (-0,200	0,390		
1. Pt/CoSO ₄ (0	+0,615			
г) 2. Ni/CoSO ₄ (+0,135	0.285		
3. Co/CoSO ₄ (-0,085			
1. Pt/CoSO ₄ (0,	+0,125	•		
д) 2. Ni/CoSO ₄ (0	-0,150	• 0,125		
3. Co/CoSO ₄ (0	-0,325	↓ ↓		

Высказано представление, что процессы перекоординации лигандов – L(NH₃) приводят к частичной или полной обратимости потенциалов подсистем в) 1 и а) 3, в результате чего процесс металлизации частично или полностью прекращается, что соответствует закономерностям ряда напряжений (обратимости ряда в зависимости от химического состава).

Под-	N⁰	Рабочая электродная система		
сис- тема	п/п	$Me(Pt)/Me^{n+}$ (c), $L_1(c)$, L_2 (c)	$\mathbf{E}_{cm}, \mathbf{B}$	ΔΕ, Β
	1	Pt/AgNO ₃ (0,03 M)	-0,690	t
a)	2	Pt/AgNO ₃ (0,03 M) + NH ₃ (2,00 M)	+0,225	0.425
	3	$Pt/AgNO_{3}(0,03 M) + NH_{4}HSO_{4}(0,50M) +$	-0,265	↓ ◆● ◆
		+ NH ₃ (2,00 M)		
	1	Pt/CoSO ₄ (0,15 M)	+0,515	• 0,140
б)	2	Pt/CoSO ₄ (0,15 M) + NH ₄ HSO ₄ (0,50 M)	-0,615	
	3	Pt/CoSO ₄ (0,15 M) + NH ₄ HSO ₄ (0,50 M) +	-0,125	• • 0.020
		+ NH ₃ (2,00 M)		
в)	1	Pt/AgNO ₃ (0,03 M) + NH ₃ (2,00 M) +	+0,245	+
		+ NH ₄ HSO ₄ (0,50 M) + CoSO ₄ (0,15 M)		

Таблица 2 – Реальные потенциалы (E_{ст}) Рt-электрода в растворе химического серебрения и в растворах его компонентов

	Е _{стац.}	
$Pt/AgNO_{3}(0,03M) + NH_{4}HSO_{4}(0,50M) + NH_{3}(2,00M)$	+0,265	(3)
$Pt/AgNO_{3}(0,03M) + NH_{4}HSO_{4}(0,50M) +$	0.245	(A)
$+ NH_3(2,00M) + CoSO_4(0,15M)$	+0,243	(4)

Таблица 3 – Динамика изменения Е_{Pt} (В) подсистем а) 3 и в) 1 (табл. 2)во времени опыта (т)

п	Время, мин					
Подсистема	0	5	15	25	35	60
a) 3	0,265	0,263	0,265	0,262	0,260	0,260
в) 1	0,245	0,255	0,260	0,265	0,265	0,275

КО	L	КЧ	Реакции комплексообразования	lg β
			(ионные равновесия)	
Ag ⁺	NH ₃	1	$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons [AgNH_3]^+$	3,31
		2	$Ag^+ + 2NH_3 [Ag(NH_3)_2]^+$	7,22
Co ²⁺	NH ₃	5	$\operatorname{Co(NH_3)_4^{2+} + NH_3} \rightleftharpoons [\operatorname{Co(NH_3)_5}]^{2+}$	5,13
		6	$\operatorname{Co}^{2^+} + 6\operatorname{NH}_3 \rightleftharpoons [\operatorname{Co}(\operatorname{NH}_3)_6]^{2^+}$	4,39
Co ³⁺	NH ₃	5	$\operatorname{Co(NH_3)_4^{3+} + NH_3} \longrightarrow [\operatorname{Co(NH_3)_5}]^{3+}$	5,07
		6	$\operatorname{Co}^{3^+} + 6\operatorname{NH}_3 \rightleftharpoons [\operatorname{Co}(\operatorname{NH}_3)_6]^{3^+}$	35,21

Таблица 4 – Константы устойчивости некоторых ионных равновесий

Характер поведения NH₃-групп в процессе химического восстановления Ag⁺-ионов подтверждается уравнением Нернста для потенциала электрода в нестационарных условиях:

$$E = E^{0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} = E^{0} + 0,059 \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$
(5)

Для нашей системы сомножитель второго слагаемого в (5) соответствует записи:

$$lg \frac{[Ox]}{[Red]} = lg \frac{[Co(NH_3)_6]^{3+} \cdot [Ag(NH_3)_2]^+}{[Co(NH_3)_5]^{2+}}$$
(6)

Из уравнения (6) следует, что с уменьшением концентраций $[Ag^+]$ - и $[Co^{2+}]$ - и с увеличением $[Co^{3+}]$ -ионов, второе слагаемое уравнения (5) принимает более отрицательные значения, и в результате потенциал системы становится менее положительным.

Для подтверждения изложенных представлений о причинах обратимости электродных потенциалов подсистем в) 1 и а) 3 (табл. 2) проанализированы константы устойчивости (β) комплексов с катионами металлов: Ag⁺, Co²⁺ и Co³⁺ в растворах с ионной силой I = 0,2 ÷ 0,5.

В таблице 4 представлены константы устойчивости (lg β) комплексообразующих (KO) ионов с максимальным и предшествующим ему координационными числами (KЧ).

Установлено, что отношение концентраций $([Co(NH_3)_6]^{3+} \cdot [Ag(NH_3)_2]^+)/[Co(NH_3)_5]^{2+}$, при расчетах по уравнению (6), увеличивается, что подтверждается также изменением характера соотношения соответствующих констант устойчивости – $[\beta(Co(III)) \cdot \beta(Ag(I))] / \beta(Co(II)).$

1. Методом хронопотенциометрии установлено, что снижение скорости серебрения во времени до нуля связано с перераспределени-Со²⁺-ионов- Ag^+ лигандных групп (NH_3) И ем ОТ комплексообразователей (в момент восстановления и окисления их Со³⁺-катионам к (образуются соответственно) комплексы $[Co(NH_3)_6]^{3+}).$

2. Показано, что перераспределение L-групп по п.1 приводит к эффекту обратимости электрохимических потенциалов подсистем, определяющему возможность дальнейшего осуществления процесса химического серебрения диэлектриков по автокаталитическому механизму.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Сидоренко О.В., Тютюник В.В., Бородкина А.О. Использование хронопотенциометрии при исследовании особенностей кинетики восстановления серебра на активированной поверхности диэлектрика // Сб. матер. II Междунар. конф.: Прикладная фізико-неорганическая химия - Симферополь. – 2013. – С. 89.

2. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Сидоренко О.В., Бешенцева О.А. Установление восстановительных свойств Ох-Red-системы Со(II)/Со(III) в реакции химического серебрения диєлектриков методом хронопотенционометрии // Укр. хім. журнал. – Київ: НАНУ, ІЗНХ ім. В.І. Вернадского, - №11-12. – 2013. – С.115 -119. В.Д. Калугин, проф., д-р хим. наук, М.В. Кустов, доц., канд. техн. наук НУГЗ Украины, г. Харьков; Г.Г. Тульский, проф., д-р техн. наук; Д.С. Сидоренко, асп. НТУ «ХПИ», г. Харьков

ВЛИЯНИЕ НАУЧНЫХ ИДЕЙ РЯДА АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ Н.Н. БЕКЕТОВА НА РАЗВИТИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗНАНИЙ О ЯВЛЕНИЯХ В СИСТЕМАХ РАЗЛИЧНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

В настоящее время трудно переоценить фундаментальную значимость для науки и техники разработанного в Харьковском императорском университете профессором Н.Н. Бекетовым ряда активности металлов. Следует отметить при этом, что впервые "вытеснительный ряд" металлов (или ряд активности) предсказал Иоганн Вильгельм Риттер (1797 г.). Несколько позже опытным путём этот ряд установил Алессандро Вольта (1820 г.). Однако глобальную физико-химическую разработку ряда активности, т.е. установление новых закономерностей проявления свойств его, выполнил Н.Н. Бекетов (1859 г.) [1]. На основе результатов этих исследований им был предложен метод алюмотермии и созданы физико-химические основы многих химикотехнологических процессов.

Подтверждением достоверности установленного Н.Н. Бекетовым ряда активности является то, что он (ряд) оказался полностью подобным ряду стандартных электродных потенциалов металлов, рассчитанных по уравнению, предложенному Вильгельмом Нернстом (1888г.). В последующие периоды развития физико-химической (электрохимической) науки закономерности ряда напряжений металлов, установленные Бекетовым, Нернстом явились теоретической основой развития электрохимических знаний кинетики и механизма процессов в различных гомогенных и гетерогенных системах (металлургические процессы в расплавах, системы химического восстановления металлов из растворов, процессы коррозии металлов и сплавов и защиты их от коррозии, химические источники тока, гальванотехника, электролиз и т. д.).

Целью данного исследования является установление, с позиций ряда активности (ряда напряжений) металлов, новых данных о влиянии различных факторов, в частности - составов растворов и параметров гидродинамического режима, на кинетику и механизм окислительно-восстановительных реакций на межфазных границах при химическом осаждении и растворении металлов в водных и водноневодных средах.

Для процессов химического осаждения металлов на диэлектрики (Д) (Sn \rightarrow Д, Cu \rightarrow Д, Ag \rightarrow Д) и контактного обмена (Pb \rightarrow Al, Pb \rightarrow Cu) в водных растворах ранее нами установлен эффект полного или частичного (рис. 1, кр. 1 и 2 соответственно) гидродинамического ограничения скорости (при $\omega_{\text{крит}}V_{\text{Me}}=0$) – ГДОС-эффект [2]. Экспериментально доказано, что полный эффект ГДОС имеет место в изученных системах при реализации процесса по автокаталитическому механизму (кр. 1), а частичное проявление ГДОС-эффекта наблюдается при протекании процесса восстановления по неавтокаталитическому механизму (кр. 2) [3].



Для системы контактного обмена: Pb \rightarrow Cu установлено обращение ряда активности в результате процессов комплексообразования в растворе.

На основе систематических расчётов (для систем химического восстановления металлов) кинетических (V_{Me} , $\tau_{0,5}$), физических (F_{cB} , F_{II} , q) и гидродинамических (Re, Te) факторов показано, что ГДОС-эффект связан с эффектом отталкивания реакционно-активных частиц различной природы (Ох и Red) от активированной поверхности вращающегося образца, который наблюдается в условиях: $F_{II} > F_{cB}$, $\tau < \tau_{0,5}$ [4, 5].

Установление закономерностей растворения металлов и сплавов (АДО и АМЦ) в условиях интенсивного массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое и роли этих процессов на скорость химического растворения выполнено в растворах различной природы (pH: 0-13,5 (к-ты HCl, H₂SO₄); (щелочь NaOH); окислители (Na₂S₂O₈); активаторы (NaCl); индифферентные электролиты (Na₂SO₄); спирты (CH₂(OH)₂). Получены различные по характеру V_{Me} – ω – зависимости (рис. 2, кр. 1-8) в растворах различного состава, на основе которых построены зависимости V_{Me} – pH. На основе результатов анализа (V-pH) – зависимостей установлено два вида контроля реакции растворения сплавов АДО и АМЦ:

ДИФФУЗИОННЫИ КОНТРОЛЬ
1) Растворы с pH: 0 – 7:
$$\begin{pmatrix} V(\omega > 0) \\ V(\omega = 0) \end{pmatrix} = 10 \div 30 \end{pmatrix}$$
2Al + 3CuSO₄ — H₃O⁺,Cl⁻,S₂O₈²⁻ → Al₂(SO₄)₃ + 3Cu ↓

КИНЕТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ЗА СЧЕТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

J

2) Растворы с pH: 7 – 14:

$$\begin{pmatrix} V(\omega > 0) \\ V(\omega = 0) \end{pmatrix} = 0,70 \div 2,33 \end{pmatrix}$$
Al + NaOH + 3H₂O $\xrightarrow{OH^-, Cl^-, S_2O_8^{2^-}} Na[Al(OH)_4] + \frac{3}{2}H_2 \uparrow$

Таким образом, в системах химического восстановления металлов на Д и Ме (Sn \rightarrow Д, Cu \rightarrow Д, Ag \rightarrow Д, Pb \rightarrow Al, Pb \rightarrow Cu) в растворах известного состава и растворения АДО и АМЦ в щелочных и кислых средах, установлены механизмы разряда и ионизации металлов в условиях гидродинамического режима. В силу проявления определённых физико-химических факторов в реакционной зоне, эти процессы сопровождаются явлением частичного или полного снижения скорости разряда или ионизации в условиях усиления гидродинамического воздействия на межфазную зону. Физико-химическая природа процессов восстановления и окисления исследованных металлов, вероятность их осуществления в заданных условиях в полной мере определяется термодинамическими закономерностями ряда активности Н.Н. Бекетова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мчедлов-Петросян Н.О. Труды Н.Н. Бекетова и ряд активности металлов // Вестник Харьковского национального университета. 2003. - № 596. – Химия. – Вып. 10(33). – С. 221-225

2. Калугін В.Д., Бешенцева О.А. Ефект гідродинамічного обмеження швидкості процесу хімічного відновлення металу з розчину // Вест. Харьк. гос. политехн. ун-та. Химия, хим. технология и экология. - №115. – 2000. – С.95-99

3. Калугін В.Д., Лук'янченко В.В., Опалєва Н.С., Сидоренко О.В., Бешенцева О.А. Особливості прояву ефекту гідродинамічного обмеження швидкості хімічного осадження срібла в розчинах з різними відновлювачами// Укр. хім. журнал. – Т.78. - №11. – 2012. – С.35-40

4. Калугин В.Д., Бешенцева О.А. Анализ кинетических и энергетических факторов при восстановлении металлов в гидродинамическом режиме // Укр. хім. журнал. – Т.75. - №1-2. – 2009. – С.33-37.

5. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Сидоренко О.В., Кустов М.В., Бородкина А.О. Влияние состава раствора и микродисперсной металлической фазы в объёме реактора на эффект гидрадинамического ограничения скорости химического осаждения серебра // Фізична інженерія поверхні. – Харків, ХНУ ім. В.Н. Каразіна. – 2012. – Т.10. - №4. – С. 383-391.

Ю.А. Егорова, асп.; И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук; А.А. Черник, доц., канд. хим. наук БГТУ, г. Минск e-mail:egorova.y_a@mail.ru

СОЗДАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУР АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Нанопористый анодный оксид алюминия широко применяется в опто-, микро- и наноэлектронике, устройствах хранения энергии, биомедицинских приборах, фотокатализе, машиностроении и декоративных целях [1, 2]. Наибольшее влияние на геометрические параметры оксида оказывают состав электролита и электрические режимы формирования [3].

В качестве электролита анодирования использовали раствор щавелевой кислоты с добавлением различных классов поверхностноактивных веществ (ПАВ): анионных и катионных. Введение поверхностно-активных веществ в состав электролита анодирования позволяетуправлять структурно-геометрическими параметрами образующейся пленки оксида алюминия.



Рисунок 1 – Микрофотография поверхности оксида алюминия

Анодный оксид алюминия, сформированный в присутствии ПАВ, обладает наноразмерной ячеисто-пористой структурой, диэлектрическими и оптическими свойствами. В зависимости от классов, видов, химического строения и концентрации ПАВ можно получать пленки анодного оксида алюминия различной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lai M., Riley D. -J. // Journal of colloid and interface science. 2008. V.323. P. 203-212.

2. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. // J. Nature Materials. 2006. V.5. P. 741-747.

3. Белов, А.Н. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия. / А.Н. Белов, С.А. Гаврилов, В.И. Шевяков // Российские нанотехнологии. – 2006. – Том 1, № 1-2. – с. 223-227.

УДК 621.793

Г.Д.Синенко¹, И.А. Стенина², А.Б. Ярославцев² ¹Российская Федерация, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова ²Российская Федерация, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

КОМПОЗИТЫ Na₂Ti₃O₇/С КАК АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

 $Na_2Ti_3O_7/C$ composites as an anode materials for sodium-ion batteries were synthesized via a solid-state and sol-gel methods. Prepared materials have been studied using X-ray powder diffraction analysis, electron microscopy, termogravimetry, Raman spectroscopy and impedance spectroscopy. $Na_2Ti_3O_7/C$ composites obtained in situ and by mechanical mixing with a carbon black exhibit an improvement in capacity compared to pristine sodium titanate. The composites obtained in situ by the Pechini method show the highest electrochemical capacity.

Введение. В последнее время в качестве альтернативы литийионным аккумуляторам все чаще рассматриваются натрий-ионные аккумуляторы. Одной из проблем, препятствующих широкому распространению последних, является отсутствие подходящего анодного материала. В связи с этим определенный интерес представляют титансодержащие оксидные материалы, в частности титанат натрия $Na_2Ti_3O_7$, ввиду своей химической стабильности и невысокой стоимости. Основными проблемами в его использовании являются высокое значение необратимой емкости, деградация материала в ходе циклирования, а также низкие величины электронной и ионной проводимости [1].

Формирование композитов с углеродом является перспективным методом улучшения электрохимических характеристик электродных материалов. Такой подход представляет интерес и в случае анодов на основе $Na_2Ti_3O_7$. Целью данной работы являлся поиск простого и эффективного метода синтеза композитов $Na_2Ti_3O_7/C$, а также сравнение электрохимических свойств композиционных материалов, получаемых методом insitu и путем механического смешения $Na_2Ti_3O_7$ с углеродом.

Синтез исследуемых материалов. Для получения композиционных материалов $Na_2Ti_3O_7/C$ использовали золь-гель (методика Печини) и твердофазный методы синтеза. В качестве исходных реагентов для синтеза по твердофазному методу использовали безводный карбонат натрия и свежеосажденный диоксид титана (IV). Синтез $Na_2Ti_3O_7/C$ по методу Печини проводили исходя из третбутилата титана и Na_2CO_3 к с использованием раствора лимонной кислоты в этиленгликоле. Варьируя количества последних, получали композиты $Na_2Ti_3O_7/C$ с разным содержанием углерода. Заключительный отжиг проводили как на воздухе (для получения собственно титаната натрия), так и в инертной атмосфере аргона (для получения композиционных материалов $Na_2Ti_3O_7/C$).

Композиты Na₂Ti₃O₇/С также получали путем механического смешения титаната натрия, отожженного на воздухе, с сажей (Timcal) в шаровой мельнице.

Обсуждение результатов. Согласно данным рентгенофазового анализа, однофазные образцы были получены только в случае зольгель метода, в то время как при твердофазном методе синтеза полученные материалы содержали примесь $Na_2Ti_6O_{13}$. В случае образцов, отожженных на воздухе, ширина линий рентгенограмм сопоставима с таковой стандарта. Отжиг в инертной атмосфере приводит к некоторому уширению линий, что свидетельствует об уменьшении размера частиц. Размер области когерентного рассеяния для титаната натрия, полученного по твердофазному методу, составляет 64 нм.

По данным термогравиметрии содержание углерода в $Na_2Ti_3O_7/C$, полученном твердофазным методом, составило 6%. В случае классической методики Печини полученный образец содержал около 30% углерода, что обусловило ухудшение его электрохимических характеристик по сравнению с чистым титанатом натрия. С целью получения композитов $Na_2Ti_3O_7/C$ с меньшим содержанием углерода количества этиленгликоля и лимонной кислоты, используемых в ходе синтеза, были уменьшены. Наименьшее содержание углерода в образцах $Na_2Ti_3O_7/C$, в которых отсутствовали другие фазы, составило 9%, а размер частиц $Na_2Ti_3O_7 - 54$ нм.

Для композитов $Na_2Ti_3O_7/C$, полученных при добавлении к титанату натрия 10% сажи и подвергавшихся механической обработке в шаровой мельнице, также наблюдается уширение линий рентгенограмм. Рассчитанное значение областей когерентного рассеяния составило 59 нм. Электронная проводимость композитов Na₂Ti₃O₇/C, полученных по твердофазному методу и по методике Печини, составила соответственно $3^{\cdot}10^{-4}$ и $6^{\cdot}10^{-4}$ См/см. Величины проводимости при 25° C, полученные экстраполяцией, для соответствующих образцов Na₂Ti₃O₇, отожженных на воздухе, близки и составляют 2,3^{\cdot}10⁻¹³ и 2,1^{\cdot}10⁻¹³ См/см.

Зарядно-разрядные кривые синтезированных материалов типичны для анодов на основе титаната натрия (Рис.). Наличие плато при 0,36 В на разрядной кривой свидетельствует о реакции деинтеркаляции натрия. При этом на зарядной кривой в области 0,9-0,6 В наблюдается небольшой излом, соответствующий восстановлению электролита с образованием SEI (Solid Electrolyte linterface), а также плато при 0,05 В, соответствующее интеркаляции натрия. В случае образцов, полученных по методике Печини, степень выраженности плато увеличивается при введении углерода и максимальна для Na₂Ti₃O₇/C с углеродным покрытем, полученным in situ. При плотности тока 18 мA/г обратимая разрядная емкость на 5 цикле составляет 113 мA·ч/г для образцов, полученных методом insitu, и 102 мA·ч/г в случае механического смешения Na₂Ti₃O₇ с сажей, что значительно превышает соответствующее значение для исходного титаната натрия (50 мA·ч/г).



Рисунок – Зарядно-разрядные кривые 2-ого цикла материалов на основе Na₂Ti₃O₇, полученных по методу Печини и отожженных на воздухе без дальнейшей обработки (1); на воздухе с последующей добавкой 10% сажи и помолом в шаровой мельнице (2); в токе аргона (3). Плотность тока 18 мA/г.

Заключение. Формирование композитов $Na_2Ti_3O_7/C$ как методом insitu, так и путем механического смешения с углеродным материалом во всех случаях приводит к улучшению электрохимических свойств. При этом наибольший эффект достигается при синтезе углеродного покрытия методом in situ, поскольку данный способ позволяет помимо увеличения электронной проводимости композиционных материалов ограничить рост частиц активного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wang, C. Yu, Z. Lin, J. Hou, H. Zhu, S. Jiao// Nanoscale 5. 2013. 594.

УДК 666.968.13 Д.А. Крайнова¹, С.Т. Жаркинова¹, Н.С. Саетова¹, А.А. Расковалов^{1,2}, В.А. Еремин^{1,2}, Е.А. Шерстобитова¹, М.В. Дяденко³, <u>А.В. Кузьмин^{1,2}</u> ¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137, г. Екатеринбург, С. Ковалевской, 22 ²Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19 ³Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, 220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ НА СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТОТЭ

Технологии, основанные на использовании твердооксидных электролитов, имеют преимущества в отношении традиционных промышленных процессов. В частности, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются как перспективные источники электроэнергии, способные заменить малоэффективные тепловые электростанции, вследствие высокого КПД топливных элементов, их экологической безопасности и низкому уровню шума. При создании таких установок неизбежно встаёт проблема соединения деталей из оксидной керамики между собой. Особенно актуальна эта проблема для ТОТЭ, поскольку катодные и анодные газовые пространства должны быть надежно изолированы газоплотным соединением. Ситуацию осложняет высокая, порядка 900°С, рабочая температура этих систем. Существует ряд требований, которым должны соответствовать материалы, предназначенные для склеивания элементов ТОТЭ (герметики): химическая устойчивость к окислительной, восстановительной атмосферам; низкая проводимость; хорошая адгезия и механическая прочность; химическая и термическая совместимость с соединяемыми материалами. Высокотемпературные стекла и стеклокерамика являются наиболее распространенными герметиками, благодаря возможности регулировать их свойства.

В данной работе получены стёкла системы SiO₂-Al₂O₃-CaO-Na₂O-MgO-K₂O-B₂O₃-CeO₂ и исследованы их свойства. Изучено влияние концентрации оксида церия на термические свойства стекол, установлен состав с оптимальным значением ТКЛР, определены температуры склейки. Изучена микроструктура склейки YSZ/стекло.
Все стекла были получены традиционным способом закаливания расплав с использованием ступенчатого режима варки. В качестве исходных реагентов для получения стекла были использованы CaCO₃ (х.ч.), Na₂CO₃ (х.ч.), SiO₂ (водный), K₂CO₃ (ос.ч.), B₂O₃ (ос.ч.), MgO(ос.ч.), Al₂O₃ (ос.ч.), CeO₂ (х.ч.) предварительно прокаленные до постоянной массы. Соотношения компонентов исходного (без оксида церия) состава взяты из работы [1]. Остальные составы получены заменой оксидов иттрия и алюминия на оксид церия (0,61%; 1%; 2%). Для снятия термических напряжений проводили отжиг стекла при температуре 575 °C в течение 20 минут с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Температурные зависимости линейного расширения стекол представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Дилатометрические кривые, полученные на монолитных аморфных (а) и спрессованных кристаллических образцах (б).

Значения ТКЛР, определенные по графическим зависимостям, приведены в таблице 2. Результаты дилатометрических измерений показали, что значения ТКЛР герметиков находятся в допустимых пределах относительно коэффициентов расширения склеиваемых функциональных материалов ТОТЭ: керамики стабилизированного оксида циркония и интерконнекторов из жаропрочных сплавов типа Crofer22APU. Согласно полученным данным, замещение оксидов иттрия и алюминия на CeO₂ значительно уменьшает разницу между значениями ТКЛР стекла и стеклокерамики аналогичного состава. Наблюдаемый эффект может быть использован для стабилизации ТКЛР стеклогерметиков и увеличения ресурса работы ТОТЭ.

Таблица 1 – ТКЛР, рассчитанные для интервала температур 298–673 К, где $\alpha_{\text{теор}}$ – ТКЛР стекла, рассчитанный по методике Аппена; $\alpha_{\text{стекло}}$ и $\alpha_{\text{пресс}}$ – ТКЛР стекла и стеклокерамики соответственно, полученные после обработки ди-

N⁰	$\alpha_{\text{reop}}, \text{K}^{-1}$	α _{стекло} , К ⁻¹ ,	$\alpha_{\text{npecc}}, \text{K}^{-1},$				
YSZ10		9,03·10 ⁻⁶					
Crofer22APU		$10,57 \cdot 10^{-6}$					
0,61 Y ₂ O ₃	9,40·10 ⁻⁶	9,90·10 ⁻⁶	11,00.10-6				
0,61 CeO ₂	9,40·10 ⁻⁶	9,03·10 ⁻⁶	$11,50.10^{-6}$				
1 CeO_2	9,43·10 ⁻⁶	9,73·10 ⁻⁶	$10,59 \cdot 10^{-6}$				
2 CeO_2	9,50·10 ⁻⁶	9,86·10 ⁻⁶	10,66·10 ⁻⁶				

Результаты работы являются важным этапом в создании коммерческой модели энергоустановки на основе ТОТЭ.Исследования выполнены в рамках совместного проекта РФФИ и БРФФИ (грант РФФИ № 17-58-04116, грант БРФФИ № Х17РМ-033). При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1 Smeacetto F., Miranda A., Chrysanthou A. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. N 12. P. 3835–3842.

2 Gurbinder K., Solid oxide fuel cell components. Switzerland: Shpringer International Publishing. 2016. 434 p.

УДК 541.13

Д.С. Харитонов, асп.; М. Делаков, студ.; В.И. Янушевский, студ.; И.М. Жарский, канд. хим. наук, проф.; И.И. Курило, канд. хим. наук, доц. БГТУ, Minsk email: kharitonov@belstu.by, kurilo@belstu.by

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ АДЗІ В КИСЛЫХ СРЕДАХ С ДОБАВЛЕНИЕМ МЕТАВАНАДАТА НАТРИЯ

Сплавы алюминия, представляют собой сложные гетерогенные системы, включающие помимо алюминия легирующие добавки, такие, как медь, магний, кремний, железо и др. [1]. Введение легирующих добавок приводит к улучшению механических и функциональных свойств сплавов алюминия, однако значительно снижает коррозионную устойчивость. Известно, что легирующие компоненты в структуре сплавов способствуют быстрому развитию локальных видов коррозии [2]. Это особенно актуально при эксплуатации изделий в агрессивных кислых либо щелочных средах, в которых происходит разрушение естественной поверхностной оксидной пленки. В связи с этим актуальной задачей является разработка высокоэффективных ингибиторов коррозии сплавов алюминия, применяемых в современной химической промышленности.

Ванадаты были детально изучены в качестве ингибиторов коррозии сплавов алюминия в нейтральных и щелочных средах [2, 3]. Защитные свойства ванадатов в нейтральных средах обусловлены образованием на поверхности сплава пленок гидратированных поливанадатов (IV, V), а в щелочных – гидратированных оксидов (VO(OH)₃(H₂O)₂)_n[2].

Целью исследования было изучение процесса коррозии сплава алюминия АД31 в сильнокислых (pH 3) хлоридсодержащих средах с добавкой метаванадата натрия NaVO₃.

В качестве объекта исследования использовали алюминиевый деформируемый сплав марки АД31. Перед проведением испытаний образцы шлифовали в водной среде с использованием наждачной бумаги с финальный размером зерна 13 мкм. Коррозионные исследования проводили в 0.05 М растворе хлорида натрия NaCl без ис добавкой метаванадата натрия NaVO₃ в количестве 3 ммоль/дм³. Значение рН растворов во всех опытах составляло 3.

Анализ фазовых диаграмм для соединений ванадия в водных растворах показал, что при pH 3 в водных хлоридсодержащих растворах метаванадата натрия с концентрацией NaVO₃ 3 ммоль/дм³ преобладают декаванадат-ионы октаэдрического строения, которые при увеличении pH деполимеризуются с образованием тетраэдрически координированных ванадатов.

Согласно данным СЭМ и EDX коррозия сплава АД31 в 0.05 М растворе NaCl при pH 3 имеет питтинговый характер и преимущественно протекает за счет растворения алюминиевой матрицы на границе раздела фаз Al/ИMЧ, а также за счет разрушения катодных ИМЧ при селективном растворении Mg из их состава. В присутствии NaVO₃, наблюдается межкристаллитный характер коррозии сплава, обусловленный селективным растворением магния по границам зерен.

Рассчитанные весовые показатели коррозии сплава АД31 в 0.05 М растворе NaCl при pH 3 без и в присутствии NaVO₃ показали, защитный эффект ингибитора снижается от 10 до 4% после 24 и 1000 ч коррозионных испытаний соответственно.

Согласно электрохимическим исследованиям, коррозия сплава в 0.05 M NaCl при pH 3 протекает стадийно с лимитирующей стадией переноса заряда. Защитный эффект ванадата натрия, рассчитанный на основании данных электрохимических исследований, при времени выдержки в этих средах в течение 1 и 24 ч составляет 7–8%.

ЛИТЕРАТУРА

1. G.M. Scamans, N. Birbilis, R.G. Buchheit. Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance, and Testing. – New York: John Wiley & Sons, 2010. – P. 123–175.

2. Kharitonov, D.S. Corrosion inhibition of AA6063 alloy by vanadates in alkaline media / D.S. Kharitonov, I.I. Kurilo, A. Wrzesinska, I.M. Zharskii // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. – 2017. – Vol. 48. – P. 646–660.

3. Харитонов, Д.С. коррозионное поведение сплава АМЦ в щелочных средах в присутствии ортованадата натрия // Д.С. Харитонов, И.И. Курило, И.М. Жарский // Свиридовские чтения. – 2016. Вып. 12. С.117–128.

УДК 621.793

Д.Ю. Ущаповский, ассист., канд. техн. наук; О.В. Линючева, проф., д-р техн. наук; Л.А. Доронкина, студ. КПИ им. Игоря Сикорского, Киев

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИММЕРСИОННЫХ ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ

За последние годы иммерсионные покрытия получают все более широкое распространение в производстве печатных плат. Особый интерес составляет процесс иммерсионного лужения. Иммерсионное олово (SnIm) используется в качестве покрытия контактных площадок и металлизированных отверстий для улучшения их паяемости.

В основе процесса иммерсионного осаждения олова на медных проводящих дорожках печатных плат лежит контактное замещение [1]. Поскольку медь является более благородным металлом по отношению к олову, то процесс контактного замещения возможен только в присутствии специальных комплексообразователей, например, тиомочевины и органических кислот, таких как винная или метансульфоновая [1,2]. В присутствии данного рода органических соединений потенциал меди становится отрицательнее, чем у олова, в результате получается возможным протекание следующей реакции [2]: $2Cu + Sn^{2+} + (NH_2)_2CS + CH_3SO_3H = 2Cu((NH_2)_2CS)_2CH_3SO_3 + Sn.$

Однако описанный выше процесс является очень чувствительным к увеличению концентрации меди в растворе, которая не должна превышать 5 г/л. При достижении такой концентрации растворы поддаются регенерации.

К преимуществам иммерсионных покрытий можно отнести следующие их характеристики. В отличии от покрытий полученных так называемым «горячим» способом из расплава (Hasl-процесс), иммерсионные имеют большую равномерность распределения толщины. Кроме того, по сравнению с гальваническим и «горячим» способом, технология получения иммерсионных покрытий является более простой в аппаратурном оформлении. Следует отметить также хорошую смачиваемость припоем данного рода покрытий.

К недостаткам иммерсионного олова следует отнести склонность к образованию «усов», а также образование интерметаллических соединений с медью. При длительном хранении интерметаллиды способны полностью поглощать олово, в результате чего покрытие может терять свои свойства к пайке.

Толщина иммерсионных оловянных покрытий как правило не превышает 1 мкм, и потому в серийном производстве печатных плат, необходимо осуществлять постоянный контроль толщины и состава получаемых покрытий для обеспечения качества выпускаемой продукции. В частности, может быть использован метод электронной микроскопии, при этом исследованию подвергаются поперечные шлифы печатных плат с нанесенными покрытиями. Преимущество данного метода заключается в том, что параллельно с определением толщины, возможно, определение состава покрытия в заданной точке.

В данной работе исследовано образцы печатных плат с осажденным, из раствора содержащего тиомочевину, иммерсионным оловянным покрытием, осажденным в течение 15 минут. Платы с покрытием хранились в лаборатории после осаждения до проведения исследований в течении 8 – 10 дней. Фотографии микрошлифов образцов печатных плат с покрытием (рис.1 а, б; рис. 2 а) получены при помощи сканирующего электронного микроскопа РЕМ-106И. Измерение толщины покрытий осуществлялось в нескольких точках с использованием встроенного программного обеспечения, позволяющего фиксировать линейные размеры с учетом увеличения. Состав покрытий определяли в выбранных точках на характерных участках покрытия с помощью встроенного EDX-анализатора (рис.2).



Рисунок 1 – Фотографии микрошлифов печатной платы с измеренной толщиной покрытия (L)

Из рис.1. видно, что полученное покрытие имеет бугристую неоднородную поверхность, что согласуется с данными приведенными в [2]. Толщина иммерсионных покрытий в разных точках и на разных участках шлифа изменятся от 0,79 до 1,88 мкм, что свидетельствует о неравномерности скорости химической реакции на разных участках платы вследствие неравномерности распределения диффузионных потоков, а также скоростей доставки ионов олова к поверхности металла

Определение состава покрытия в точке находящейся вблизи середины толщины покрытия (рис.2.а) показало следующие: массовая доля олова составляет около 76 мас.%, меди - 24 мас.%. Согласно диаграммы состояния [3] олово-медь при таком составе сплава возможно образование интерметаллида типа Cu₃₁Sn₈. Также в [4] указывается на возможность образования в иммерсионных оловянных покрытиях соединений типа Cu₆Sn₅ и Cu₃Sn. При условии, что вся медь связывается с оловом в вышеуказанные соединения, согласно пересчету еще от 12 до 37 мас.% олова (для Cu₃₁Sn₈ и Cu₆Sn₅ соответственно) может связываться в интерметаллид. Таким образом, в покрытие может содержать от 39 до 64 мас.% свободного олова. Полученные данные согласуются с литературными [4], которые свидетельствуют о том, что примерно за несколько недель в зависимости от температуры хранения иммерсионное олово может полностью поглощается интерметаллидом и терять паяемость вследствие окисления последнего.



Рисунок 2 – Фотография микрошлифа с покритием (а) и таблица-результат анализа состава покрытия (б) в точке +1 (рис.2 а)

Таким образом, установлена возможность поглощения около 50 мас. % олова из иммерсионного покрытия интерметаллидами за 8 – 10 дней хранения. Этот факт может указывать на полный переход олова в интерметаллид за 16 – 20 дней. Для предотвращения этого негативного явления может быть предложено введение в технологический процесс дополнительной операции нанесения разделительного слоя из электропроводных полимеров или интерметаллидов металлов, препятствующих внедрению меди в олово.

ЛИТЕРАТУРА

1. Медведев А.Иммерсионные покрытия /http://www.teche.ru/pre_40_07_13_immersc.php.

2. Смертина Т. Иммерсионное олово как финишное покрытие / Т. Смертина // Технологии в электронной промышленности, №4, 2007. – С.16 – 19.

3. Иванов В. Н. Словарь-справочник по литейному производству. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.

4. Медведев А., Шкундина С. Иммерсионные покрытия. Прошлое и будущее / А. Медведев, С. Шкундина //Технологии в электронной промышленности, №3, 2010. – С.22 – 27. Е.Н. Ковалюк, доц., канд. хим. наук; Л.В. Фомина, доц., анд. хим. наук ФГБОУ ВО АнГТУ, г. Ангарск, Россия Н.А. Лобанова, науч. сотр., канд. хим. наук, (Иркутский институт химии им. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Россия) ОЦЕНКА ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ АМИНОСПИРТОВ ПРИ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

Технологические процессы, связанные с обработкой металлов в растворах кислот в машиностроении и металлургии, в химической и нефтехимической промышленности, характеризуются значительными потерями металлов в результате их коррозионного разрушения. Применение ингибиторов коррозии – наиболее рациональный путь для защиты оборудования и изделий, находящихся в замкнутом объеме коррозионной среды.

Различные аспекты ингибирования кислотной коррозии рассмотрены в многочисленных работах [1, 2]. Несмотря на широкий фронт исследований и достигнутые результаты, многое в механизме действия ингибиторов остается невыясненным. Запросы практики требуют таких теоретических обобщений, которые позволяли бы вести целенаправленный поиск ингибиторов, прогнозировать наличие ингибирующих свойств у малоизученных соединений.

Нами изучены в качестве ингибиторов коррозии стали в растворах соляной кислоты отдельные представители виниловых эфиров аминоспиртов, синтезированные в Иркутском институте химии им. Фаворского СО РАН. Изучение ингибиторной активности соединений проводили гравиметрическим методом, согласно ГОСТ 9.502-82, в 20%-ном растворе соляной кислоты с концентрацией органических соединений 0,01 моль/л, при температуре раствора 20 °С и продолжительности испытаний 2 часа. Использованы пластинчатые образцы из стали марки Ст.3. Выполнена математическая обработка результатов эксперимента. Защитный эффект ингибиторов рассчитан через среднюю скорость коррозии. Средняя скорость коррозии в неингибированном растворе соляной кислоты составила 1,1222 г/(м²·ч). В таблице представлены полученные результаты.

Установлено, что соединения 1-5 ингибируют коррозию стали в солянокислом растворе (см. табл.) и имеют близкие значения защитного эффекта в интервале 77-84 %. Это можно связать с наличием винилокси-группы в составе их молекулы. Так 2-(диметиламино)этанол

(соединение 6), не содержащий H₂C=CH-О-группу, ускоряет коррозионный процесс в условиях испытания.

Номер	Структурная формула	Средняя ско-	Защитный эф-
соединения	соединения	рость коррозии,	фект, %
		г/(м ² ·ч)	
1	Me	0,2148	80,9
	Me		
2	NH ₂	0,2488	77,8
	$\langle \rangle_{0}$		
3	NH ₂	0,1765	84,3
4	H ₂ N	0,2546	77,1
5	NH CO	0,1924	82,9
6	MeOH	1,2858	-14,6
	Me		

Таблица – Результаты испытаний органических соединений

Принимая во внимание значимость адсорбции при ингибировании коррозии металлов и полученные нами ранее результаты [3], в качестве активных групп атомов, за счет которых может происходить адсорбция изученных ингибиторов на поверхности стали, рассматриваются: атом азота аминогруппы, винилокси-группа и π -электронные системы ароматических колец.

Таким образом, виниловые эфиры аминоспиртов можно отнести к группе перспективных соединений при ингибировании кислотной коррозии стали, продолжить их изучение и оптимизацию строения молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. / С.М. Решетников. Л.: Химия, 1986.

2. Авдеев Я.Г. Ингибирование кислотной коррозии металлов Nсодержащими шестичленными гетероциклами: обзор // Коррозия: материалы, защита. № 5, 2017.

3. Кухарев Б.Ф., Ковалюк Е.Н., Лобанова Н.А. Ингибирование кислотной коррозии стали виниловыми эфирами аминоспиртов // Сборник научных трудов «Наука. Технологии. Образование–2001». Ангарск: АГТА, 2001.

Ю.А. Климош, С.Е. Баранцева, В.О. Стойков, А.В. Поспелов БГТУ, г. Минск

РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ СТАЛЬНЫХ КОКИЛЕЙ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ ОТЛИВОК

Целью настоящего исследования является разработка составов и технологии получения разделительных покрытий для кокильного литья алюминиевых расплавов и обеспечения необходимого качества отливок различной формы и конфигурации.

Известно, что потребность в разделительных покрытиях с каждым годом увеличивается в связи с совершенствованием и необходимостью улучшения качества литых изделий, широко применяемых в активно развивающемся современном машиностроении.

Основная проблема заключается в необходимости разработки такого состава покрытия, которое отличается как высокой термостойкостью и требуемой кроющей способностью, что обеспечивает высокую чистоту поверхности отливки, так и защитными теплоизолирующими свойствами, позволяющими продлить срок службы дорогостоящих крупногабаритных стальных кокилей [1–3].

При разработке составов разделительных покрытий используются различные связующие, среди которых особое внимание уделяется фосфатным [4]. Поведение связок при повышенных температурах является одной из главных практических характеристик покрытий, так как большинство из них предназначено для службы в специальных термических условиях в составе жаростойких и огнеупорных объектов. Благодаря превращениям при нагревании происходит твердение самих связок, а также их взаимодействие в составе вяжущих систем с инертными при обычных условиях порошковыми компонентами (наполнителями), обеспечивающее монолитизацию подвижных масс, а отвердевающие фосфатные системы приобретают водостойкость.

Важнейшей практической характеристикой алюмофосфатных связок является прямая зависимость их огнеупорности от состава, в частности от соотношения Al_2O_3/P_2O_5 , причем наибольший показатель этой характеристики соответствует значению соотношения, равному 1,5–2 и составляет 1300–1800°С [4].

Наполнители являются разделительной основой покрытий и представляют собой порошкообразные полидисперсные материалы, от их гранулометрического состава во многом зависят свойства покрытий. В практике получения покрытий вышеуказанного назначения широко используют скрытокристаллический (аморфный) и кристаллический (серебристый) графит, шунгит, циркон, циркониевый концентрат, дистенсиллиманит, кианит, андалузит, электрокорунд, пылевидный кварц, тальк, хромистый железняк, хромит, хромомагнезит, магнезит и др.

Учитывая вышеприведенные данные, нами в качестве связки использовалось алюмофосфатное связующее (АФС), а в качестве наполнителя – алюмосиликатный шамот, отходы катализатора крекинга углеводородов нефти, гранитоидные и базальтовые изверженные горные породы, химический состав которых приведен в таблице 1.

Цополнитон	Содержание оксидов, мас. %								
Паполнитель	SiO ₂	Al_2O_3	CaO	MgO	La_2O_3	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Алюмосиликатный шамот	50,10	45,89	1,18	0,16	-	0,36	0,42	0,75	1,14
Отходы катализатора	45,50	51,50	-	_	2,00	1,00	-	_	—
Гранитоидные отсевы	59,85	15,40	4,15	2,85	-	2,52	4,41	7,24	1,58
Базальтовая порода	51,42	15,65	9,53	3,76	_	2,78	1,34	12,59	2,67

Таблица 1 – Химический состав наполнителей

Варьирование количества воды в суспензиях позволило сделать вывод о том, что составы с влажностью более 70–75 % использовать нецелесообразно, так как в этом случае наносимое покрытие недостаточно плотное, наполнитель отслаивается либо вовсе не пристает к поверхности. При нанесении суспензий с влажностью менее 40 % покрытие наносится неравномерно. В связи с этим нами готовились суспензии с влажностью в пределах 50–60 %.

Предварительная подготовка заготовок из стали СТ 45 включала стадии обезжиривания и травления в растворе ортофосфорной кислоты. Опыты показали, что нанесение покрытия на непротравленную поверхность металла часто приводило к образованию пузырчатой текстуры покрытия и, соответственно, недостаточной прочности сцепления с матрицей.

Анализ сравнительных характеристик приготовленных покрытий, приведенных в таблице 2, позволил сделать вывод о том, что их поведение в процессе приготовления, нанесения на поверхность стальной подложки и сушки значительно различается и непосредственно зависит от типа наполнителя и от соотношения «связка : наполнитель».

Так, покрытие с применением отходов катализатора крекинга углеводородов нефти отличалось крайне низкой прочностью сцепления и легко стиралось при приложении даже небольшой нагрузки.

Характерис-	Наполнитель				
тики	IIIaxor	Шамат Отходы ката- Г		Базальтовая	
покрытия	шамот	лизатора	отсевы	порода	
Цвет	Серый	Белый	Темно-серый	Бурый	
Прочность	Неудовлетвори-	Неудовлетво-	Удовлетвори-	Удовлетво-	
сцепления	тельная	рительная	тельная	рительная	

Таблица 2. – Визуальная оценка покрытий, нанесенных на образцы

Непостоянство качества покрытия с шамотным наполнителем, недостаточная прочность сцепления с поверхностью стали, взаимодействие с остаточной кислотой, содержащейся в АФС, а также сравнительно высокая стоимость подтвердили нецелесообразность использования данного компонента.

Покрытие на основе гранитоидных отсевов в подавляющем большинстве случаев хорошо держалось на поверхности стальных заготовок. С фосфорной кислотой, содержащейся в связке, они практически не взаимодействуют, к тому же покрытие обладало хорошей укрывистостью.

Покрытие с использованием базальта вело себя аналогичным образом, но в то же время замечено его слабое взаимодействие с остаточной кислотой связки.

В связи с этим приготовленные суспензии наносились на стальные образцы в виде дисков и выдерживались в течение 1ч с целью достижения полноты физико-химических процессов, происходящих между покрытием и стальной подложкой, что положительно влияло на качество наносимых покрытий и исключало их вспучивание.

Эксперимент с варьированием содержания наполнителя показал, что для достижения хорошего качества нанесенного покрытия необходимо, чтобы количество связки было достаточным, но с минимальным избытком, иначе это приводит к характерному вспучиванию покрытия вследствие взаимодействия остаточной фосфорной кислоты с оксидной пленкой на металле. В то же время, большое содержание наполнителя не обеспечит должную консистенцию суспензии, что может затруднить процесс ее нанесения, а также достаточную адгезию с поверхностью стальной заготовки. Результаты эксперимента показали, что наиболее благоприятное соотношение «наполнитель : АФС» должно быть в пределах 1,8:1 – 2,2:1.

Основным критерием определения пригодности покрытия для использования в качестве защиты кокилей от пригара является отсутствие прилипания охлажденного алюминиевого расплава к поверхности образца. В связи с этим следующим этапом исследования являлось лабораторное испытание на контакт с расплавом алюминия двух видов покрытий из алюмофосфатной связки с наполнителями – гранитоидами и базальтом. Аналогично был испытан контрольный образец стали без защитного покрытия. Температура расплава алюминия при разливе на поверхность стальных образцов составляла 720±15 °C.

Алюминий без особых усилий отделялся от поверхности обработанных стальных образцов, причем само покрытие не растрескивалось и не отставало от поверхности стальной подложки. Алюминий, расплав которого отливался на стальную заготовку без использования защитного слоя покрытия, пригорал и довольно прочно удерживался на ее поверхности, что наглядно свидетельствовало о необходимости использования разделительного покрытия стальных образцов при литье расплава алюминия и изготовлении отливок надлежащего качества.

Таким образом, подтверждена целесообразность использования для защиты поверхности стальных кокилей при производстве алюминиевых отливок разделительных покрытий следующего качественного состава: связующее – АФС; наполнитель – гранитоидные и базальтовые породы; растворитель – вода, а также установлено оптимальное количественное содержание вышеуказанных ингредиентов для получения разделительных покрытий с удовлетворительным комплексом требуемых свойств.

Важным положительным экономическим фактором является доступность и невысокая стоимость рекомендуемых для использования в качестве наполнителей природных материалов, а именно гранитоидных и базальтовых пород. Простота изготовления АФС и низкие цены на реагенты, а также небольшое количество оборудования, требуемого для синтеза противопригарных покрытий, позволяет организовать их рентабельное производство на существующих предприятиях. Не исключается возможность использования в качестве связующего компонента жидкого стекла отечественного производства, результаты испытаний которого в этом качестве оценены как положительные

Разработанные составы разделительных покрытий рекомендованы к апробации в цехе алюминиевого литья ОАО «Минский моторный завод» при изготовлении алюминиевых отливок литьем в кокиль, после чего будут сделаны выводы о возможности его использования в цветной металлургии при получении отливок высокого качества и сложной конфигурации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валисовский, И. В. Пригар на отливах: монография. – М.: Машиностроение, 1983. – 192 с.

2. Берг, П. П. Качество литейной формы: монография. – М.: Машиностроение, 1971. – 286 с.

3. Васильев, В. А. Физико-химические основы литейного произ-

водства: учебник. – М.: Изд-во МГТУ, 1994. – 320 с. 4. Судакас, Л. Г. Фосфатные вяжущие системы. Санкт-Петербург. – 2008. – С. 45, 105-114.

УДК 541.13

Стенина И.А.¹, Шайдуллин Р.Р.², Ярославцев А.Б.¹, ¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия ² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ И ПОЛИАНИЛИНА В КАЧЕСТВЕ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко используются в электронной промышленности, мобильных телефонах, ноутбуках, видеокамерах и пр. Наиболее распространены ЛИА с графитовым анодом. Последний, однако, имеет целый ряд недостатков таких, как быстрая потеря мощности при циклировании, значительное изменение объема материала в ходе интеркаляции/деинтеркаляции лития, возможность образования литиевых дендритов, что в конечном итоге приводит к быстрому разрушению и к риску возгорания литийионных аккумуляторов на его основе. Перспективным анодным материалом ЛИА является титанат лития (Li₄Ti₅O₁₂), у которого изменение объема элементарной ячейки в ходе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития составляет менее 1%, что наряду с минимальной вероятностью формирования дендритов лития позволяет обеспечить долговечность и безопасность аккумулятора. С другой стороны, электронная и ионная проводимости Li₄Ti₅O₁₂ относительно невелики, что ограничивает его практическое применение [1]. Для улучшения электрохимических характеристик электродных материалов используют нанесение высокопроводящих покрытий, в частности полианилина (ПАНИ). Целью данной работы были синтез и исследование композиционных материалов на основе титаната лития и полианилина (Li₄Ti₅O₁₂/ПАНИ и Li₄Ti₅O₁₂/С/ПАНИ).

Методом полимеризации in situ синтезированы композиционные материалы $Li_4Ti_5O_{12}$ /ПАНИ, а также материалы с предварительно нанесенным углеродным покрытием - $Li_4Ti_5O_{12}$ /С/ПАНИ. Мольное отношение титаната лития и анилина варьировали в интервале от 8 до 0,25. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии полианилин равномерно распределен на поверхности титаната лития. Для образца с минимальным содержанием полианилина (Li₄Ti₅O₁₂/5C/ПАНИ(8:1)) толщина слоя ПАНИ составляет 2-3 нм.

Показано, что введение полианилина приводит к значительному увеличению электронной проводимости материалов с ~ 10^{-11} Ом⁻¹ см⁻¹ для титаната лития до 10^{-4} Ом⁻¹ см⁻¹ для Li₄Ti₅O₁₂/C/ПАНИ (рис.1).



Рисунок 1 – Зависимости электронной проводимости полученных композитов от мольного отношения ПАНИ:Li₄Ti₅O₁₂ и ПАНИ:Li₄Ti₅O₁₂/С.

В ИК-спектрах исследуемых образцов интенсивности пиков С=С хиноидной формы и С-С бензойной формы при 1500 и 1584 см⁻¹ [2] приблизительно равны, что свидетельствует об образовании высокопроводящей эмеральдиновой формы полианилина, в которой количество аминных и хинониминным звеньев эквивалентно.

При низкой плотности тока емкость полученных образцов близка к теоретической с учетом снижения концентрации электрохимически активного компонента. Наиболее высоких значений емкости при быстром заряде/разряде удалось добиться при использовании мольного отношения $Li_4Ti_5O_{12}$ и анилина 8:1 (рис.2). Так, при плотности тока ~5С разрядная емкость $Li_4Ti_5O_{12}/C/ПАНИ$ составляет 91 мАч/г, что значительно превышает разрядную емкость $Li_4Ti_5O_{12}$ (45 мАч/г) в аналогичных условиях. Увеличение содержания полианилина приводит к падению электрохимической емкости композиционных материалов даже при малых плотностях тока.



Рисунок 2 – Изменение разрядной емкости образцов титаната лития при циклировании. Плотность тока [мА/г] указана на рисунке.

С ростом содержания полианилина наблюдается падение электрохимической емкости всех полученных образцов как с углеродным, так и без углеродного покрытия.

В целом, при больших плотностях тока композиты с полианилином проявляют себя хуже, чем аналогичные немодифицированные образцы. Видимо, при малых плотностях тока определяющее значение для интеркаляции лития имеет электронная проводимость материала, в то время как при больших плотностях тока высокая толщина покрытия замедляет диффузию лития. По всей видимости, улучшение электрохимических параметров для композиционного материала может быть достигнуто только при низкой толщине проводящего покрытия.

> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-05241-офи).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. P. Cong, X. C. Ren, P. Wang and S. H. Yu, Energy Environ. Sci., 2013, 6, 1185–1191.

2. MacDiarmid A.G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. Synth. Met. 2002. V. 125. P. 11-22.J.C.

И.В.Пищ, проф., д-р техн. наук Гвоздева Н.А., доц., канд. техн. наук БГТУ, г. Минск

СИНТЕЗ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ ПО РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ

Технический прогресс неразрывно связан с возрастающим действием техногенных веществ на окружающую среду, в результате чего происходит усиление коррозионной активности атмосферы, водной среды, почвы. Поэтому защита сооружений, техники, изделий из металлов является актуальной задачей. Одним из наиболее надежных и относительно дешевых способов антикоррозионной защиты является нанесение лакокрасочных покрытий. При окрашивании металлических изделий основную противокоррозионную функцию выполняет грунтовочный слой, защитное действие которого определяется природой компонентов лакокрасочного материала (ЛКМ), который представляет собой многокомпонентные композиции, содержащие пленкообразователи, растворители, пигменты, наполнители и другие добавки, используемые для получения покрытий [1].

Эффективность защитного действия грунтовок определяется их адгезионно-когезионными, диффузионными и электрохимическими свойствами, на которые оказывают влияние все компоненты ЛКМ, в том числе и пигменты, важными характеристиками которых являются укрывистость, коррозионная стойкость, реакция водной вытяжки (pH).

В настоящее время для окраски лакокрасочных материалов используются цинковые белила, диоксид титана, оксид железа (III) (железная слюдка) и др. Однако перечисленные пигменты не обладают неоходимой химической стойкостью и водоустойчивостью.

Неорганические фосфатные пигменты позволяют обеспечивать лакокрасочным покрытиям высокую химическую и коррозионную стойкость, благодаря диссоциации фосфатов под действием воды, проникающей в покрытие с образованием комплексной кислоты, которая реагирует с ионами железа на анодных участках. При этом на стальной поверхности образуются стабильные, прочно удерживаемые комплексные ингибиторы коррозии [2].

Принципиальным отличием предлагаемых фосфорсодержащих пигментов является их структура, полученная на основе твердофазовых реакций. Кристаллическая структура таких пигментов представлена не только окрашенными фосфатами, но и другими химически стойкими фазами.

В качестве кристаллических решеток-акцепторов при синтезе пигментов используются шпинель первого и второго типа, гранат, диопсид, апатит и др. При включении в решетку указанных минералов ионов переходных металлов (Cr, Fe, Ni, Co, Mn и др.) они приобретают окраску. Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазовыми реакциями при температурах (1100-1300°C) в присутствии минерализаторов (H₃BO₃, NaF, CaF₂).

Минерализаторы оказывают существенное влияние, как на кристаллическую решетку синтезируемого материала, так и цвет пигментов. Действие минерализаторов направлено на формирование жидкой фазы, которая расшатывает кристаллическую решетку, приводя ее в активное состояние. Известно [3], что реакционная способность расплава резко возрастает при введении легкополяризуемых ионов, вводимых различными компонентами. Формирующаяся при этом стекловидная фаза, становится более подвижной и способствует раннему завершению процессов не только фазообразования, но и получения новых цветонесущих фаз. Установлено, что при введении в состав масс минерализаторов в количестве 2,5-5 мас.% температура синтеза пигментов снижается на 50-100°С.

Целью данной работы является разработка способов направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования для синтеза коррозионностойких пигментов со структурой апатита.

Синтез пигментов осуществляли на основе гидроксиапатита, полученного из костяного шрота - промышленного отхода, являющегося продуктом переработки костей крупного рогатого скота при получении преципитата. Костяной шрот обжигали при температуре 800 °C.Химический состав обожженного шрота, мас.%: Na₂O – 0,91; MgO-0,75; P₂O₅ – 29,39; CaO – 69,02. Костяной шрот после выгорания органических веществ содержит минеральную часть с массовым соотношением CaO/P₂O₅ равным 2,36, у гидроксиапатита оно равно 1,31, соответственно.

Синтез пигментов осуществлялся методом пропитки полученного гидроксиапатита 30%-ными растворами солей $Co(NO_3)_2$ · и Ni(NO₃)₂· с последующей сушкой суспензии при температуре 100-160°C в течение 3 часов и последующим обжигом в интервале температур 1000–1100–1200°C с выдержкой при максимальной температуре 1 час. В зависимости от вида используемого иона-хромофора и его концентрации в исследуемых системах были синтезированы пигменты широкой цветовой гаммы: голубого, зеленовато-голубого, серозеленого, серо-сине-зеленого, лазурного цвета. Синтезированные керамические пигменты характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской. Пигменты, обожженные при температуре 1000°С, обладают невысокими хромофорными свойствами, что свидетельствует о недостаточном количестве в них цветонесущей фазы. Выявлено, что оптимальная температура синтеза составляет 1200°С.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на электронном спектрофотометре и спектрофотометре СФ–18 с автоматической записью спектров отражения в области длин волн 400–750 нм.

В ходе проведения эксперимента были определены коэффициент отражения и цветовые характеристики синтезированных пигментов оптимальных составов.

При повышении температуры обжига и концентрации ионов Co^{2+} и Ni²⁺ увеличивается чистота цвета. Для кобальтсодержащий пигментов при концентрации ионов Co^{2+} 10% длина волны составляет 474-476 нм, а чистота цвета - 29-30%, а при концентрации ионов Co^{2+} 20% чистота цвета - 35-46 %.

Кривые отражения никельсодержащих пигментов с центральной полосой поглощения находятся в области длин волн 530 нм. Цвет пигментов изменяется от зеленого до темно-зеленого. Для никельсодержащих пигментов при концентрации ионов Ni^{2+} 10% чистота цвета составляет 20-25%, а при концентрации ионов Ni^{2+} 20% чистота цвета - 36-40%.

Согласно данным рентгенофазового анализа фазовый состав синтезированных пигментов представлен в основном гидроксиапаптитом $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2}$, небольшим количеством дифосфата $Co_2P_2O_7$ и $Ni_2P_2O_7$, оксидами кобальта и никеля. Вероятно, максимальная температура обжига 1200°С является недостаточной для формирования цветонесущих фаз и окраска пигментов обусловлена в основном адсорбцией ионов-хромофоров на поверхности гидроксиапатита.По мере повышения температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов дифосфата кобальта и никеля, и, как следствие, снижение интенсивности пиков их оксидов, что связано с протеканием процессов фазообразования.

Таким образом, при проведении исследований установлено, что при синтезе пигментов с использованием гидроксиапатита цветонесущая фаза образуется на поверхности зерен, поскольку его структура сохраняется в процессе обжига. Ионы-хромофоры частично диффундируют в аморфизированную структуру апатита. Добавление минерализатора (H3BO3) в составы пигментов способствует улучшению окраски пигментов.

В результате проведенной работы разработаны температурновременные параметры синтеза и установлены количественные соотношения исходных компонентов шихт, обеспечивающих формирование цветонесущих фаз, высокую термическую и коррозионную стойкость. Установлены оптимальные составы с чистотой тона 35-45%, кислотостойкостью к раствору 1 н. HCl 98,7-99,3%, pH водной вытяжки составляет 7,6–11.

Разработанные пигменты оптимальных составов показали высокую противокоррозионную стойкость к воде и к раствору NaCl в составе грунтовки ГФ 0119 при содержании его в грунтовке в 5 раз ниже стандартного пигмента. Пигменты прошли испытания в заводских условиях OAO «Минский лакокрасочный завод»,

ЛИТЕРАТУРА

1. Карякина, М.И. Технология полимерных покрытий / М.И.Карякина, В.Н.Попцов.-М.: Химия, 1983.- 336 с.

2. Дринберг, А.С. Антикоррозионные грунтовки / А.С.Дринберг, Э.Ф. Ицко, Т.В.Калинская .-СПб.:НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006.-168 с.

3. Пищ, И.В. Керамические пигменты / И.В Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.

УДК 544.6

И.И. Кузьмар, канд. техн. наук; В.К. Василец, науч. сотр., Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.; А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук; А.М. Гиро, канд. физ.-мат. наук БГУИР, г. Минск

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ НА ОСНОВЕ ОЛОВА В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Легкоплавкие сплавы на основе олова и таких металлов как медь, золото, серебро востребованы в качестве бессвинцовых припоев в процессах сборки в приборо-, машино-, авиастроении, в производст-

ве электроаппартуры, электронной, вычислительной и оргехники и во многих других отраслях промышленности.Замена традиционных свинцово-оловянных покрытий на не содержащие свинца покрытия из легкоплавких сплавов толщиной от десятых долей до десяти и более микрометров является актуальной задачей не только по соображениям экологической безопасности, но и в связи с проблемами энерго- и материалосбережения, поскольку обеспечивает локальное и строго дозированное нанесение материала для пайки [1]. В продолжение работы [2] было исследовано влияние нестационарных режимов электролиза на состав, структуру и свойства покрытий сплавами на основе олова. Экспериментально определены составы водных электролитов, обеспечивающие электрохимическое осаждение паяемых покрытий сплавами Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Bi с варьируемым соотношением металлов, а также с неметаллической дисперсной фазой – частицами ультрадисперсного алмаза (УДА) в качестве альтернативы Sn-Pb. Получены покрытия тройным сплавом Sn-Cu-Ag.

Электроосаждение проводили на высокочастотном источнике питания гальванической ванны импульсно-реверсированным током, предназначенном для формирования импульсов тока положительной и отрицательной полярности, параметры которых программно задаются с ПЭВМ. Максимальный ток нагрузки источника питания составляет 5 А, частота импульсов может задаваться от 0,1 до 1000 Гц. При исследованиях частота импульсного тока изменялась от 0,1 до 1000 Гц, амплитудная плотность тока – от 1,5 до 50 А/дм², длительность импульса и паузы – от 2 до 7000 мс [2]. Исследование состава покрытий проводили рентгено-флуоресцентным методом на спектрометре ElvaX, микрорельефа покрытий – с помощью растрового электронного помикроскопа (таблицы 1 и 2).

Установлено, что состав и свойства покрытия зависят от количественного соотношения компонентов электролита и параметров электролиза – величины плотности тока, формы и длительности импульсов и паузы (таблицы 2 и 3).

Формируемые в условиях нестационарного электролиза покрытия плотные, мелкозернистые, светло-серые. Изменение плотности тока, частоты, длительности паузы, прямого и обратного импульсов позволяет регулировать состав покрытий под пайку. С увеличением частоты импульсного тока от 1 до 1000 Гц происходит повышение количества меди в осадках от 4,67 до 9,48 мас.%, висмута - от 0,02 до 0,75 мас.%. При действии обратного импульса тока вследствие большей степени растворения олова, как более электроотрицательного компонента, увеличивается содержание легирующих компонентов в

покрытии в 2-3 раза по сравнению с постоянным током. Применение периодического тока позволяет получать качественные осадки при большей плотности тока.

Таблица 1 Мик	рорельеф пов	ерхности по	жрытий сплава	ми на основе олова,
ПОЛ	ученных при	различных з	условиях элект	ролиза

Условия электроосаждения						
постоянный ток	импульсный ток	реверсированный ток				
покр	ытия сплавом олово-висл	мут				
пок	рытия сплавом олово-ме	2дь				
	покрытия олово-УДА					
789543 28KV X3186K 1818.0m	Passa akv xåläär täläun	R20 R20 G0988 20KV X3.06K 10.00m				
покрытия сплавом олово-серебро-медь						

Вид	Состав, мас.%					
покрытия	покрытия постоянный ток им		реверсированный ток			
Sn-Bi	0,09 Bi	0,09-0,75 Bi	0,23 Bi			
Sn-Cu	3,23-12,53 Cu	16,00-23,32Cu	4,21-12,90 Cu			
Sn- Cu-Ag	10,08 Cu 1,33 Ag	7,29 Cu 1,14 Ag	29,89 Cu 2,90Ag			
Sn-УДА	0,18 C	0,17 C	0,16 C			

Таблица 2 – Состав покрытий сплавами на основе олова, полученных при различных условиях электролиза

Электроосаждение на импульсном и реверсированном токах покрытий олово-УДА позволяет повысить микротвердость композиционных покрытий до 120-180 МПа, износостойкость - в 1,3-3,5 раз, снизить толщину беспористого покрытия без ухудшения контактного электросопротивления и смачиваемости припоем, которые практически не изменяются при длительном хранении (таблица 2).

Использование нестационарных режимов электролиза способствует улучшению защитных свойств покрытий сплавами на основе олова, снижению пористости, позволяет активно влиять на процесс старения покрытий.

	Функциональные и защитные свойства						
Режим	коэффициент	контактное					
электроосаждения	растекания припоя К _р ,	сопротивление					
	%	R _к , мОм					
	олово-висмут						
постоянный ток	85,30	1,59					
импульсный ток	77,03-84,10	1,45-1,64					
реверсированный ток	88,15-89,60	1,67-1,75					
	олово-медь						
постоянный ток	82,69-94,74	1,57-3,15					
импульсный ток	90,50-95,20	1,41-2,01					
реверсированный ток	92,03-96,01	1,33-2,08					
олово-УДА							
постоянный ток	90,85	2,40					
импульсный ток	92,19-96,34	1,58-2,23					
реверсированный ток	91,99-92,45	2,26-2,56					

Таблица 3 – Свойства покрытий на основе олова, полученных с использованием различных режимов электроосаждения

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмыль, А.А. Гальванические покрытия в изделиях электроники / А.А. Хмыль, В.Л. Ланин, В. А. Емельянов. Минск: Интегралполиграф, 2017. – 480 с.

2. Хмыль, А.А. Формирование бессвинцовых покрытий под пайку на основе олова / Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И., Василец В.К. // Материалы докладов Международной научнотехнической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – Минск: БГТУ, 2016. – С. 245-248.

3. Программно-управляемый источник импульсного тока с высоким выходным напряжением / А.М. Гиро, А.А. Глушков, Н.А. Влохович // Материалы докладов IV РНТС «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», 4-5 декабря 2014 г., БГТУ, Минск, Беларусь. - Минск: БГТУ, 2014. – С. 37-40.

УДК 544.6

И. С. Макеева; М. В. Андрейцева; С. Ю. Медведева; А. С. Герасимович Киевский Национальный Университет Технологий и Дизайна, Украина

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Электрохимический диоксид марганца (ЭДМ) широко используется в качестве катодного материала в химических источниках тока (ХИТ) различного вида и назначения. Структура диоксида марганца влияет на его электрохимическую и каталитическую активность. Наиболее активными продуктами являются те, структура которых характеризуется большим количеством дефектов, в том числе и нестехиометрические соединения MnO_x [1,2,3].Энергия активации диффузии металлов на дефектах второго рода (поверхностные однофазовая, межфазовая и внутрифазовая диффузия по внутренним порам, трещинам и дислокациям) значительно меньше, чем энергия активации диффузии в кристалле совершенной формы или на дефектах первого рода (по вакансиям и между узлами). Поэтому, чем больше поверхность, выше дисперсность и дефектность электрохимически активного материала, тем в большей мере могут проходить поверхностные фазовые преобразования с меньшими энергетическими растратами, и тем эффективнее использование этого материала как электродного. Эффект максимального количества получаемой энергии в источниках тока может быть достигнут при наноразмерных величинах первичных частиц электрохимически активного компонента, потому что при этом обеспечивается полнота протекания окислительно-восстановительных процессов на поверхности и в глубине фазы.

При получении MnO_2 электрохимическим методом вид, размер частиц и структура осадка определяет, главным образом состав электролита. Раннее было установлено [4], что применение фторсодержащих электролитов при получении MnO_2 позволяет существенно интенсифицировать процесс и направлено влиять на состав и структуру полученных осадков.

В данной работе представлены результаты синтеза и исследования диоксида марганца, полученного электролизом из фторсодержащего электролита. Электролит содержал сульфат марганца, сульфат аммония и фтористоводородную кислоту. В качестве анода использовали гладкую платину и процесс проводили при 8-10 А/дм². Высокие плотности тока при электролизе способствовали получению диоксида марганца в порошкообразной форме. При таких скоростях электрохимического процесса поступление разряжающихся ионов к электроду ограничено. С ростом плотности тока уменьшается размер частиц порошка, а количество центров кристаллизации возрастает. Это приводит к дополнительным искажением микроструктуры и появлению различных дефектов поверхности.

В результате проведенного комплекса физико-химических методов анализа установлено, что структура и свойства диоксида марганца существенно зависят от природы лиганда (F⁻), который присутствует в электролите. Наличие фтористоводородной кислоты существенно влияет на скорость электрохимических реакций. Выбор фториона в качестве составляющей электролита обусловлен тем, что в отличие от других анионов он может образовывать прочные полилигандные системы. Особенности поведения фторсодержащих соединений объясняются высокой электронегативностью атомов фтора, который изменяет распределение электронной плотности в молекуле. Влияние на свойства фторсодержащих соединений дает небольшой радиус фтора.

Химический анализ синтезированного диоксида марганца показал значительное содержание ионов трехвалентного марганца в образце. Данные рентгенографического анализа показали, что образец состоит из двух фаз - γ -MnO₂ та α -MnO₂ [5], табл. 1. Наличие последней отличает этот образец от остальных и способствует образованию дополнительных дефектов структуры. Как показывает анализ относительных интенсивностей, с увеличением концентрации фторид-иона в электролите содержание основной *γ*-фазы уменьшается.

таблица 1 – Структурные параметры боразца днокенда мартанца.						
Образец	Фаза	а, нм	b, нм	с, нм	V ,нм ³	Размер, нм нм
MnO ₂	ν. α	0.4566	0.9256	0.2879	0.1217	~10x200

T / 1	0	_		
Ізблиця І —	Стпуктупные пан	пяметпы обпязия	а пиоксипя мя	пганца
гаолица г	Cipykiypinbic na	րատելիը օրիսյը	а дноксида ма	рганца

Електронно - микроскопическое исследование показало, что кристаллы диоксида марнганца, синтезированные из фторсодержащего электролита имеют игольчатую форму (рис. 1). Игольчатый тип частиц образуется центрами, которые покрыты многочисленными наностержнями.

Электрохимические свойства катодного материала, на основе MnO_2 связаны с формой и размером его частиц. Емкость у электродов, которые содержат частицы игольчатого типа больше, чем у электродов с другой формой частиц. Это происходит из-за относительно достаточного пространства (пористости) между активными каталитическими центрами, где сохраняется большое количество продуктов реакции.



Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки частиц диоксида марганца, полученного из фторсодержащего электролита при увеличении в 80000 раз.

Твердофазные активные материалы на основе полученного диоксида марганца являются смешанными электронно-ионными проводниками. Например, структура матрицы и механизм интеркаляции ионов лития определяют скорость ионного переноса, и соответственно, параметры суммарной электрохимической реакции и разрядную емкость материала. В определенной степени регулировать эти параметры можно, изменяя методику синтеза материала. Электрохимический синтез представляет интерес с нескольких точек зрения. С одной стороны - получение порошка оксида заданного состава с заданными электрохимическими свойствами. С другой стороны - при электрохимическом синтезе возможно получать тонкие слои активного материала на подложке и использовать такие электроды без электропроводной графитовой добавки и связующего). Такие тонкослойные катоды перспективны для использования в тонкослойных литиевых акумуляторах. Также в тонких слоях оксидных материалов удобно исследовать электрохимическую кинетику процессов окисления - восстановления.

Представленные результаты показывают перспективность синтеза диоксида марганца, полученого из фторсодержащего электролита. Применение такого электролита интенсифицирует процес, позволяет реализовать высокую плотность тока, скорость осаждения, выход по току, стабильность работы. Полученный диоксид марганца имеет дефектную структуру, которая увеличивает его электрохимическую активность. При использовании его в качестве катодного материала в системе марганец-цинковых элементов, позволяет значительно увеличить их емкость (на 20%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Brenet J.//J. PowerSourc., 1979, v.4. P.183;

2. RuetschiP., Giovanioli*R.*//J.Electrochem. Soc., 1988, v. 135. P. 2663;

3. AbbasH., NasserS. A.//J. PowerSourc., 1996. V. 58. P. 15

4. Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Пименова К. Н., Сокольский Г. В., Макеева И. С./Электрохимическое получение диоксида марганца из фторсодержащих электролитов/Журнал прикладной химии, 1998. Т. 71. С. 1209 – 1211

5. Н.Д. Иванова, Г. В. Сокольский, Е. И. Болдырев, И. С. Макеева, Л. Н. Грищишина. Новый материал на основе электролитического диоксида марганца для химических источников тока: адгезионные особенности и свойства//Журнал Адгезия расплавов и пайка материалов, №34, 1999. –С. 96-100

Л.В. Ляшок, проф., канд. техн. наук; В.П. Гомозов, доц. канд. техн. наук (НТУ «ХПИ» г.Харьков); Л.Скатков (Технический отдел, Беер-Шева, Израиль); С.А. Водолажченко, магистрант (НТУ «ХПИ» г.Харьков)

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА ТАНТАЛА

Электрохимический метод формирования пористых анодных оксидных пленок (АОП) на вентильных металлах(Al, Ti, Nb, Ta и др.) привлекает внимание многих исследователей, так как позволяет создавать оксидные материалы с управляемой наноструктурирован-ной морфологией поверхности [1,2].

Нанопористый оксид тантала обладает уникальными свойствами (поры нанометрового размера, высокая химическая и термическая стойкость, каталитическая активность и др.), что делает его перспективным с практической точки зрения. Данный материал характеризуется возможностью эффективного применения для создания широкого спектра устройств таких как газовые сенсоры [3], катализаторы [3] и др. Следовательно, разработка технологии электрохимического формирования аморфной или кристаллической АОП на тантале и исследование их свойств имеет существенную научно-техническую значимость.

Цель настоящей работы – изучение роли активатора и режима анодирования в формировании нанопористого оксида тантала аморфного или кристаллического типов.

В качестве рабочего электрода использовали танталовую фольгу толщиной 0,1 мм, чистотой 99,99%. Образцы химически полировали в течение 5 – 10 с при комнатной температуре (20 - 250 C) в растворе следующего состава: HNO₃: H₂SO₄ : HF =5:2:2. АОП формировали в растворах 1M H₂SO₄, а также с апротонным растворителем с добавлением (HF, NaF, NH₄F).

Анодирование осуществляли с использованием источника тока Б5-50 при комнатной температуре в вольтстатическом режиме, варьируя напряжение от 20 до 80 В.

Поряризационные измерения проводили на потенциостате ПИ 50-1.1 при скорости развертки потенциала 1·10-2 В/с в потенциодинамическом режиме. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Величины потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода. Морфологию и толщину порученных покрытий изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов JSM – 7001 и JSM – 6390 LV.

В данной работе рассматривали исходную структуру поверхности тантала как дефектную, содержащую естественную пленку оксида, наследующую дефекты поверхности после подготовительных операций. Предложили что в связи с этим вдоль поверхности тантала при наложении потенциала распределение электрического поля неоднородное, а скорость процессов электрохимического роста и растворение 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.

Анионный и катионный составы электролита существенно влияют 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 [TaF7]²⁻, что вызывает локальное растворение оксида, способствующее зарождению пор и формированию пористой структуры АОП.

Для развития представлений об общих закономерностях электрохимического поведения тантала в кислом электролите 1М H2SO4 и объяснения влияния природы катиона рассмотрим анодные поляризационные зависимости (а). Также были сняты зависимости в апротонном электролите с содержанием этиленглюколя (EG) (b).



Рисунок 1 – Потенциодинамические анодные поляризационные зависимости на тантале (a): 1) 1M H₂SO₄ + 0,5MNH₄F; 2) 1M H₂SO₄ + 0,5MNaF; 3) 1M H₂SO₄ + 0,5M HF; 4) 1M H₂SO₄. (b): EG + NaF; EG + NH₄F

На полученных кривых наблюдается максимум в диапазоне потенциалов от + 0,25 до + 0,55 В, который соответствует формированию барьерной пленки на тантале, 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.

Более низкий ток наблюдается в электролите с добавлением HF. Этот факт можно объяснить тем, что HF принадлежит к кислотам средней силы и не полностью распадается в растворе. В свою очередь NaF и NH4F распадается полностью, что способствует увеличению концентрации фторид-ионов в результате чего происходит изменение электрофизических параметров процесса (плотности тока, температуры в зоне реакции и др.). Которые непосредственно влияют на кинетику формирования и характеристики оксидного слоя.

Результатами СЭМ подтверждено, что при напряжении формирования 80В, в течение 2 часов, на поверхности тантала образуется пористый кристаллический оксид (рисунок 2, а). При наличии активатора НF образуется пористый аморфный оксид (рисунок 2, b).





(a) (b) Рисунок 2 – СЭМ поверхности пористого оксида тантала, синтезированного при напряжении 80 В: а – 1M H₂SO₄ + 0,5M NaF, 2 час., б – 1M H₂SO₄ + 0,5M HF, 1 час.

Таким образом, из проведенных исследований видно, что более высокое напряжение и длительное время анодирования приводит к увеличению размеров микроконусив и их количества на поверхности тантала.



Рисунок 3 – СЭМ-изображения пленок оксида тантала при 20В, образованных в аппротонном электролите с NH₄F. 1 час. (а) вид сверху; (b) фрагмент.

Из изображения СЕМ, взятых из статьи [3], показанного на (рисунке 3, а), можно видеть, что пленка оксида тантала является однородной, и многие нано поры распределяются непрерывно по всей пленке, демонстрируя коралловидную морфологию. Диаметр пор составляет от 30 нм до 50 нм. Кораллоподобные пленки с нанопористой шероховатой поверхностью будут обеспечивать больше участков поверхности для фотокатализа и повышать фотокаталитическую способность.

Таким образом, проведенные исследования показали влияние природы электролита на формирование пористого оксида тантала. Использование активатора (фторида) позволяет на начальной стадии анодирования обеспечивать условия для формирования оксида с различной морфологией поверхности. Варьируя режимом анодирования на тантале, можно синтезировать пористые аморфные или кристаллические АОП с различной геометрий пор. Благодаря чему увеличивается каталитически активная поверхность, которая может быть использована для катализа и фотокатализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Байрачный Б.И., Андрющенко Ф.К. Электрохимия вентильных металлов / Б.И. Байрачный, Ф.К. Андрющенко. – Х: «Вища школа». ИздательствоприХарьковскомуниверситете, 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, No 8. – P. 2875–2888.

3. Synthesis of Coral-Like Tantalum Oxide Films via Anodization in Mixed Organic-Inorganic Electrolytes. PLoS ONE 8(6): e66447.

4. I.Sieber, B.Kannan, P.Schmuki Self-Assembled Porous Tantalum Oxide Prepared in H2SO4 /HF Electrolytes DOI:10.1149/1.1859676 Л.В. Ляшок, проф. канд. техн. наук; И.Н. Колупаев, канд. техн. наук; Э.М. Исмагилова, магистрант; М.И. Протченко, магистрант НТУ «ХПИ» г. Харьков

РЕЦИКЛИНГ СЕРЕБРА ИЗ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ВТОРИЧНЫХ РЕСУРСОВ

Создание эффективных, экологически безопасных технологий выделения благородных металлов из вторичного сырья является актуальным направлением в современной технике. Так, в частности, выделение серебра из отходов ювелирной промышленности и электротехнического лома делает невозможным использование единой схемы переработки. Наличие тех или иных операций определяется для каждого вида сырья и предложенное решение должно обеспечивать максимальное извлечение драгоценного метала, получение необходимых технологических характеристик продукта и не вредить окружающей среде.

Разработку унифицированной схемы извлечения серебра из бедного и богатого сырья проводили с применением образцов – отходов электротехнического и ювелирного лома. Электрохимические процессы осуществляли с помощью источника постоянного и реверсного тока серии Б5 – 43 в режиме стабилизации тока или напряжения. Поляризационные измерения проводили на потенциостате ПИ – 50 – 1.1. Для измерения потенциалов применяли высокоомный вольтметр. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Значения потенциалов пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Состав электролита для получения мелкодисперсного серебра: AgN03 7 – 10 г/дм3; HNO3 3 – 5 г/дм3.

Микрофоторграфии полученных порошков подвергали статистическому анализу в среде пакета МАТLAВ с использованием специально разработанной программы.

Антибактериальное действие модифицированного материала исследовали на грамположительных бактериях Staphylococcus.

Целью работы является: создание унифицированной схемы передела отходов с низким и високим содержанием серебра, исследование условий выделения мелкодисперсного порошка (1–3) мкм, а также использование его бактерицидних свойств.

Унифицированная схема передела сырья позволяет использовать электрохимический метод выделения серебра в виде мелкодиспе-

рсного порошка с регулируемой дисперсностью. Наиболее весомыми факторами, определяющими морфологию и характеристики порошков (дендритность, гранулометрический состав и др.) являютя: катодная плотность тока, материал катода, форма и состояние его поверхности, природа иона, который разряжается, его концентрация, состав электролита, температура, гидродинамические условия.

Использование нестационарных режимов способствует образованию мелкокристаллических, однородных по гранулометрическому составу частиц серебра. После обработки микрофотографий полученного порошка определили размер его частиц (1 – 3) мкм, что удовлетворяет поставленной цели.



Рисунок 1 – (a,b): AgNO3 10 – 15 г/дм3; Режим потенциастатический; плотность тока: 10 – 15 А/дм2 ; HNO3 3 – 5 г/дм3; (c,d): AgN03 7 – 10 г/дм3; HNO3 3 – 5 г/дм3 плотность тока: 10 – 15 А/дм2; Режим – импульсный.

Таким образом, мелкокристаллический порошок серебра, согласно данному процессу получения, состоит из порошковых фракций, имеющих особо малый размер, присутствие которых не предусмотрено в стандартных порошках металла. Данные частицы имеют низкую степень агрегации и показывают очень высокий уровень дисперсности.

Мелкодисперсное серебро использовали для модификации традиционных медицинских материалов для придания им более эффективных биоцидных свойств.

Таким образом, проведенные исследования позволили предложить унифицированную схему переработки серебросодержащих отходов, которая позволяет максимально извлекать серебро и выделять его в виде мелкодисперсного порошка чистотой 99,99%;

Исследовано влияние различных факторов на дисперсность катодных осадков серебра. Обоснованн режим получения мелкодисперсного осадка серебра (1 – 3) мкм;

Показана возможность использования бактерицидных свойств полученных порошков серебра для модификации медицинских материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Байрачний Б. И. Редкие рассеяные и благородные элементы. Технология производства и использования: учебник / Б. И.Байрачний, Л. В. Ляшок. – М.: НТУ «ХПИ», 2007. – 288 с.

2. Переработка вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы. Производственно–практическое издание / Научный редактор Ю.А.Карпов /.– М .: Гиналмаззолото, 1996.

3. Потапов А.А., Андреев Н.А. Связь технологических характеристик медного порошка и структуры дендритов с условиями электролиза при постоянном перенапряжении // Порошковая металлургия.– 1990.– №2.– С.1–8.

4. Кунтий О.И. Электрохимия и морфология дисперсных металлов Львов 2008 – 208 с.

УДК 541.13

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

РАСТВОР ТРАВЛЕНИЯ ОЛОВЯННОГО МЕТАЛЛОРЕЗИСТА В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Для селективного удаления олова с поверхности медных проводников печатных плат ранее [1, 2] в качестве оптимального был предложен раствор (HNO₃ – 5.0, ион Fe(III) – 0.18, хлорид-ион – 0.22, бензотриазол (БТА) – 0.07, стабилизатор-ингибитор (СИ) – 0.015 моль/л), существенно отличающийся от предлагаемых в литературе [3] как концентрацией основных компонентов (азотной кислоты и соли железа) и ингибитора коррозии меди (бензотриазол), так и природой стабилизатора-ингибитора, в качестве которого по литературным

данным преимущественно используется сульфамат аммония. Целью данного исследования является оценка влияния состава раствора травления на закономерности анодного растворения медного электрода и морфологию поверхности меди после травления и сопоставление этих результатов с аналогичными, полученными при стравливании олова в растворах, содержащих сульфамат аммония вместо предлагаемого авторами доклада стабилизатора-ингибитора. Роль стабилизатора-ингибитора заключается в том, что он способен реагировать с азотистой кислотой, продуктом реакции растворения олова или меди, с образованием серной кислоты и выделением азота в соответствии с уравнением (на примере сульфаминовой кислоты): $H_2NSO_3H + HNO_2 \rightarrow N_2 \uparrow + H_2SO_4 + H_2O$. При этом предотвращаются выделение в процессе травления оксидов азота и разогрев раствора травления (реакции растворения обоих металлов экзотермичны).

При поляризационных исследованиях поведения медного электрода в растворах травления различных составов (рис. 1) установлено, что кривые анодного растворения меди в растворе без добавок и в присутствии сульфамата аммония или СИ в отсутствие бензотриазола (кривые 1,2,3, рис.1) имеют сходные профили, скорость анодного растворения меди в этих растворах примерно одинакова. Вид анодной поляризационной кривой в присутствии в растворе только бензотриазола (кривая 4, рис. 1) позволяет предположить, что в процессе травления на поверхности меди вначале формируется защитная адсорбционная пленка, которая в отсутствие других добавок препятствует растворению в области потенциалов – 30 — +44 мВ, после чего медь начинает интенсивно растворяться со скоростью даже более высокой, чем в растворе в отсутствие добавок.

При введении в раствор травления наряду с бензотриазолом сульфамата аммония или СИ в рекомендуемой концентрации (кривые 5 и 6, рис. 1 соответственно) положение анодных кривых растворения меди свидетельствует о затруднении начала процесса, поскольку потенциал погружения сдвигается в положительную сторону в сравнении с растворами без добавок или в присутствии одной добавки. В интервале потенциалов от - 30 до +80 мВ токи, соответствующие процессу растворения меди заметно ниже, чем в других растворах травления, т.е. анодный процесс замедляется в сравнении с растворами других составов. Этот эффект особенно проявляется при увеличении концентрации СИ в два раза в сравнении с рекомендуемым (кривая 7, рис. 1).



Рисунок 1 – Анодные поляризационные кривые растворения меди в растворах: 1- без добавок, 2, 5-7 с добавкой бензотриазола, 3, 5 – с добавкой сульфамата аммония, 4, 6, 7 – с добавкой СИ с концентрацией 0.015 (4,6) и 0.030 (7) моль/л

При более высоких потенциалах разница в скоростях растворения меди в растворах различных составов практически нивелируется, по-видимому, из-за доминирования интенсивного процесса химического растворения.

Наличие перегиба на анодных кривых в растворах с двумя добавками в области потенциалов 40-50 мВ (кривые 5-7) можно связать с пассивацией поверхности электрода в их присутствии (по-видимому за счет синергетического эффекта) и последующей депассивацией при дальнейшем росте анодного потенциала выше 70 мВ.

Таким образом, данные поляризационных измерений свидетельствуют о необходимости введения в раствор травления двух добавок ингибитора коррозии – бензотриазола и стабилизатора-ингибитора, роль которого может выполнять как сульфамат аммония, так и предлагаемый авторами доклада СИ, причем концентрацию последнего в растворе целесообразно повысить до 0.030 моль/л.

Анализ данных электронномикроскопических исследований (рис. 2) показывает, что только в присутствии бензотриазола и СИ поверхность меди после полного удаления олова достаточно гладкая и малоструктурированная (рис. 2, фото 2). При травлении в растворе, содержащем только бензотриазол или только стабилизатор-ингибитор (рис. 2, фото 1, 3, 4 соответственно) поверхность заметно более структурированная. Такой же эффект наблюдается при травлении в растворах предлагаемого состава или состава из работы [3] (рис. 2, фото 5, 6), существенно отличающегося от предлагаемого авторами
доклада концентрацией компонентов, в присутствии в качестве стабилизатора-ингибитора сульфамата аммония.



Рисунок 2 – ЭМ снимки поверхности меди после стравливания олова в растворах : 1- без добавок, с добавками бензотриазола (2,3,5,6), СИ (2,4), сульфамата аммония (5, 6). 6 – раствор из работы [3].

Раствор травления оптимального состава внедрен в производство на установке струйного травления отдела печатных плат ОАО «Минский часовой завод». За 10 мес. 2017 г. с использованием этого раствора выпущено продукции на ~1.3 млн. руб.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.И. Степанова, С.С. Перевозников, Т.В. Богдашич, А.Л. Пархимович Новый процесс селективного удаления оловянного металлорезиста с поверхности медных проводников печатных плат/ Материалы междунар. научно-техн. конф. «Современные электрохимические технологии и оборудование» Минск. БГТУ. 24-25 ноября 2016 г. С. 17-20.

2. С.С. Перевозников, Л.И. Степанова Селективное удаление олова с поверхности медных проводников печатных плат /Тез. докл. Международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» Могилев. Беларусь 27-28 окт. 2016 г. С. 69.

3. N Shaigan, S.N. Ashrafizaden A highly stabilized–inhibited nitric acid/ferric nitrate –based solder stripping solution// J. Appl. Electrochem. 2006. Vol. 36. № 9. P. 1043-1049.

УДК 621.793

Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.; В.К. Василец, мл. науч. сотр.; И.И. Кузьмар, канд. техн. наук; А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук, БГУИР, Минск; И.И. Курило, доц, канд. хим. наук БГТУ, г. Минск

ВЛИЯНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ТОКА НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА МЕДНЕНИЯ

Нестационарный электролиз, основанный на изменении электрического режима питания ванны во время электролиза, является одним из методов получения высококачественных гальванических покрытий вследствие возможности в широких пределах регулировать качество покрытий, изменяя ток по определённым программам [1,2].

Для обоснования использования нестационарного электролиза при нанесении медных покрытий с требуемыми эксплуатационными свойствами проведено исследование кинетики электродных процессов, изучение быстропротекающих электрохимических процессов на границе «электрод-электролит» методом вольтамперометрии при нестационарном электролизе позволит выяснить механизм и основные закономерности их протекания.

Осаждение металла при импульсном электролизе протекает при непрерывном изменении во времени электродного потенциала E(t). Суммарное изменение поляризации катода во времени можно представить как некоторый средний уровень, относительно которого происходят колебания от E_{\min} до E_{\max} . Исследование кинетических закономерностей проводилось путем регистрации электродных потенциалов при различных параметрах поляризующего тока и условиях осаждения. Для снятия катодных поляризационных кривых (КПК) в нестационарных условиях одновременно регистрировались минимальное E_{\min} и максимальное E_{\max} значения катодного потенциала с помощью импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X». Значения потенциалов измерялись относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывались на нормальную водородную шкалу, а полученные значения силы тока - на плотность тока. Анод – нерастворимый платиновый. Электроосаждение медных покрытий проводили в сульфатном электролите, содержащем 100 г/л сульфата меди, 160 г/л серной кислоты, 0,04 г/л хлористого натрия.

Влияние импульсного тока (ИТ) на структуру и физикомеханические свойства покрытий обусловлено процессами, происходящими в паузе, а также высокими мгновенными значениями амплитуды тока во время действия прямого импульса [2]. Изменение длительности импульса и паузы позволяет воздействовать на расстояние от электрода фронта диффузии разряжающихся ионов. Быстрое возрастание электродного потенциала до максимального значения при крутом переднем фронте импульсов приводит к обеднению слоя электролита возле стремительно растущего кристалла и осаждение начинается на тех участках поверхности катода, где концентрация ионов выше.

На рисунке 1 приведены катодные поляризационные кривые, полученные на постоянном токе и при различной частоте импульсного тока. Деполяризующее действие импульсного тока на катодную поляризацию при осаждении меди может быть связано с тем, что во время короткого импульса тока концентрация ионов металла в прикатодном слое не успевает снизиться до уровня, полученного на постоянном токе при равных энергетических условиях ($i_{cp}=i$). Установленный характер изменения значений потенциала можно объяснить тем, что с ростом частоты поляризующего тока происходит уменьшение длительности импульса и паузы (от миллисекунд до микросекунд). За меньшее время действия импульса при одном и том же значении амплитудной плотности тока концентрация ионов металла в диффузионном слое изменится на меньшую величину. К тому же меньшая длительность паузы и инерционность процесса не позволят компенсировать убыль ионов в прикатодном диффузионном слое так же быстро, как на низких частотах. В итоге это приводит к более медленному росту катодного потенциала при высоких частотах по отношению к низким при одних и тех же значениях амплитудной плотности тока. Таким образом, при более частом следовании импульсов наблюдается деполяризация процесса.



Рисунок 1 – Влияние частоты импульсного тока на катодные поляризационные кривые при электроосаждении меди, скважность 2

Как следует из рисунка 1, характер изменения электродных потенциалов при импульсном электролизе сохраняется таким, как и для стационарного режима. На поляризационных кривых в обоих случаях видны два участка предельных токов, но величина второго предельного тока возрастает вдвое. Как максимальное, так и среднее значение поляризации при импульсном токе значительно снижается по сравнению с соответствующим уровнем на постоянном токе. При повышении частоты наблюдается снижение катодной поляризации, величина второго предельного тока несколько повышается. Снижение частоты приводит к уменьшению реактивной проводимости электрода и емкостного тока, при этом фарадеевская составляющая возрастает. В результате растет размах (E_{max}-E_{min}) колебаний. При частоте 1000 Гц во время паузы потенциал не возвращается к равновесному значению, за счет чего кривая минимума E_{\min} значительно смещается в более электроотрицательную сторону, т.е. происходит увеличение минимального значения электродного потенциала, что можно объяснить уменьшением длительности импульса и паузы (от миллисекунд до микросекунд) с ростом частоты поляризующего тока. За меньшее время действия импульса при одном и том же значении амплитудной плотности тока концентрация ионов металла в диффузионном слое изменится на меньшую величину и поэтому E_{max} снизится. Вместе с тем меньшая длительность паузы и инерционность процесса не позволят компенсировать убыль ионов в прикатодном диффузионном слое так же быстро, как на низких частотах. В итоге это приводит к более быстрому росту среднего уровня катодного потенциала при высоких частотах по отношению к низким при одних и тех же значениях амплитудной плотности тока, а размах колебаний потенциалов (E_{max} - E_{min}) сужается [2]. Уменьшение скважности импульсов вызывает повышение катодной поляризации, а форма катодной поляризационной кривой приближается к форме кривой, снятой на постоянном токе.

При перемешивании электролита величина первого предельного тока не изменяется (рисунок 2), т.е. появление первого предельного тока обусловливается химической поляризацией, связанной с разрядом ионов, а второго – ограничениями транспортировки частиц к поверхности катода (диффузионным перенапряжением), так как их величина изменяется при перемешивании. Аналогичные результаты получены и на импульсном токе.

Импульсный реверсированный ток также значительно повышает величину второго предельного тока и вызывает деполяризацию катодного процесса, смещая поляризационную кривую в электроположительную сторону (рисунок 3). При частоте реверсированного тока 10 и 100 Гц ход зависимостей E(i) для τ_{np} : $\tau_{oбp}$ =10:1 практически совпадает. С увеличением частоты наблюдается повышение предельного тока.



Рисунок 2 – Влияние механического перемешивания на катодную поляризацию осаждения меди:

1 – без перемешивания, 2 – слабое перемешивание, 3 – интенсивное перемешивание



Рисунок 3 – Катодные поляризационные кривые, полученные на реверсированном токе, коэффициент заполнения 1,22

Исследование кинетических закономерностей процесса меднения показало, что периодический ток не изменяет механизм разряда ионов меди. Как в стационарном, так и нестационарных режимах электролиза наблюдается наличие двух площадок предельных токов. При одинаковой средней плотности тока импульсное осаждение металла происходит при более высоких мгновенных значениях катодных потенциалов. Абсолютные значения скоростей электродных реакций при импульсном электролизе выше, периодические токи снижают катодную поляризацию и повышают величину предельного тока, позволяют интенсифицировать процесс электроосаждения и повысить эксплуатационные свойства покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jean-Claude Puippe, Frank Leaman. Theory and practice of pulse plating // American electroplaters and surface finishers society. – Florida: USA, 1986.

2. Костин, Н. А. Импульсный электролиз / Н. А. Костин, В. С. Кублановский, А. В. Заблудовский. Киев : Наук. думка, 1989. – 168 с.

УДК 544.6

Л.С. Грищенко, магистрант; Н. П. Иванова, доц., канд. хим. наук; В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук; В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ ГОРЯЧЕОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Коррозия металлов остаётся одной из важнейших научных, экономических и экологических проблем в современном мире. Борьба с коррозией является наиболее актуальной в промышленно развитых странах с большим металлофондом в связи с всё более широким использованием в промышленности не только высокопрочных материалов, но и особо агрессивных сред, высоких температур и давлений. Весьма актуальны вопросы защиты от коррозии для нефтяной, нефтегазодобывающей, перерабатывающей и транспортирующей отраслей. Использование ингибиторов является наиболее распространенным и дешевым способом воздействия на коррозионную среду с целью защиты металлических материалов от коррозии [1].

Цель данных исследований – поиск экологически безопасных ингибиторов коррозии горячеоцинкованной стали в хлоридсодержащих средах и исследование эффективности ингибиторной защиты.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы из горячеоцинкованной стали площадью 8 см². Коррозионной средой являлся 3% раствор NaClc ингибирующей добавкойNa₃PO₄·12H₂O при концентрации 0,26 M и 0,32 M. Класс опасности ортофосфата натрия 4-й, ПДК фосфатов в рыбо-хозяйственных водоёмах, прилегающих к участкам частного пользования, составляет 0,5 мг/л [2].

Подготовка поверхности образцов из горячеоцинкованной стали перед проведением коррозионных испытаний заключалась в обезжиривании в тетрахлорметане и ацетоне; удаление продуктов коррозии осуществляли в растворе 100 г/дм³ NH₄Cl при температуре 60–70°C в течение 2–3 минут [3].

Для определения средней скорости коррозии использовали весовой метод, испытания проводили в нейтральной среде 3% рас-твора NaCl и в присутствии ингибитора при температуре $21\pm1^{\circ}$ C. По изменению массы образца рассчитывали весовой показатель коррозии K_m, г/(м²·ч). Эффективность действия ингибиторов оценивали по величине защитного эффекта Z (%). Для каждого опыта исполь- зовали свежий раствор. Число параллельных опытов составляло 2–4. Снятие катодных и анодных поляризационных кривых на образцах с площадью поверхности 1 см² осуществляли с помощью по- тенциостата IPC-PRO MF, подключенного к персональному компью- теру с программным обеспечением «IPC2000». Ток и потенциал коррозии определяли по пересечению прямолинейных участков тафелевских поляризационных кривых (рисунок 1), которые при необходимости экстраполировали [2]. Определенные таким образом значения потенциала и тока коррозии усредняли по 2 параллельным опытам.

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые, отражающие поведение горячеоцинкованной стали в 3% растворе NaCl (1, 1') и в 3% растворе NaCl в присутствии 0 0,32 M Na₃PO₄·12H₂O(2, 2').



Рисунок 1 – Поляризационные кривые образцов в 3 % NaCl (1, 1') и в 3 % NaCl + 0,32 M Na₃PO₄·12H₂O (2, 2'): 1, 2, – катодные, 1', 2'– анодные

Как видно из рисунка 1, при добавлении 0,32 М ингибирующей добавки Na₃PO₄·12H₂O ток коррозии цинка значительно уменьшается по сравнению с его током коррозии в 3% растворе NaCl без ингибитора коррозии. Потенциал коррозии при этом смещается в электроположительную область на 50–75 мВ.

На рисунке 2 представлены фотографии образцов до и после коррозионных испытаний. Горячеоцинкованные покрытия являются полублестящими и имеют светло-серый цвет (рисунок 1 а). После 48 часовых испытаний в 3% растворе хлорида натрия без ингибитора цинковая поверхность после удаления продуктов коррозии имеет пораженные участки в виде пятен тёмно-серого цвета (рисунок 1 б), в присутствии 0,26 М и 0,32 М Na₃PO₄·12H₂O поверхность горячеоцинкованной стали матово-серая без видимых участков, поражённых коррозией.



Рисунок 2 – Фотографии поверхности горячеоцинкованной стали до коррозии (а), после 48 ч испытаний в 3% растворе NaCl (б), в 3% растворе NaCl в присутствии 0,26 M Na₃PO₄·12H₂O (в) и 0,32 M Na₃PO₄·12H₂O (г)

В таблице 1 представлены экспериментальные данные по исследованию ингибиторной защиты горячеоцинкованной стали и оценка эффективности ингибиторной защиты в 3% NaCl в присутствии ортофосфата натрия, а также изученных ранее ингибиторов: тиомочевины, метаванадата аммония и молибдата натрия [4].

При введении фосфата натрия в 3% раствор NaCl в количестве 0,26–0,32 моль/дм³ скорость коррозии цинка уменьшилась в 1,38–1,99 раза. Защитный эффект, равный 27,27–49,75 %, незначительно уступает ингибиторам молибдату натрию и метаванадату аммония. Достоинством ортофосфата натрия является его экологическая безопасность.

Механизм действия фосфата натрия пленочный с образованием малорастворимой соли ортофосфата цинка.

		Средний	Средний	201111	Коэф-
Коррозионная среда	Концен-	массовый по-	ток кор-	защит-	фициент
	трация,	казатель кор-	розии,	ныи	защит-
	моль/дм ³	розии	i _{kopp} ,	Ξψψεκι , 7 %	ного
		$K_{m(cp)}, \Gamma/(M^2 \cdot \Psi)$	мкА/см ²	Ζ, 70	действия, ү
3% NaCl	-	0,143	0,278	-	-
3% NaCl	0,003	0,052	0,196	63,64	2,75
CH ₄ N ₂ S					
3% NaCl	0,001	0,117	0,288	18,18	1,22
NH ₄ VO ₃					
3% NaCl	0,003	0,078	0,673	45,46	1,83
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O					
3% NaCl	0,26	0,104	0,002	27,27	1,38
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O	0,32	0,072	0,008	49,65	1,99

Таблица 1 – Скорость коррозии горячеоцинкованной стали и защитный эффект ингибиторов в 3% NaCl, температура 21±1°C

Использование ингибиторов коррозии тиомочевины, метаванадата аммония, молибдата натрия и ортофосфата натрия уменьшает скорость коррозии горячеоцинкованной стали в хлоридсодержащих средах, что позволит увеличить срок службы изделий из оцинкованной стали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang P., Dong X., Schaefer W. // Corros. Sci. 2010. Vol.52. P.943–949.

2. Семенова, И.В., Хорошилов, А.В., Флорианович, Г.М. Коррозия и защита от коррозии / Под редакцией И.В. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 376 с.

3. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний: ГОСТ 9.907-2007. – Введ. 19.07.2007. – Москва: Фед. агенство по техническому регулированию и метрологии, 2007. – 19 с.

4. Грищенко, Л.С., Иванова, Н. П., Матыс, В. Г., Ашуйко, В. А. Ингибиторная защита горячеоцинкованной стали в хлоридсодержащих средах / Л.С. Грищенко, Н.П. Иванова, В.Г. Матыс, В.А. Ашуйко // Вестник БарГУ. Сер.техн.науки. – 2017. – № 5. – С. 43–48.

УДК 621.357

Османова М.П., Тульский Г.Г., Ляшок Л.В., Соболева А.Э. Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

Возрастающие требования к материалам и изделиям, работающим в условиях высоких температур и давлений, высокого вакуума, в различных агрессивных средах обуславливает повышенный теоретический и практический интерес к разработкам новых методов получения тугоплавких металлов и их соединений.

В промышленной практике используют различные технологические схемы передела вольфрамовых концентратов и техногенных отходов. Комбинированные схемы обеспечивают высокое извлечение вольфрама из сырья. Полученный триоксид вольфрама служит исходным сырьем для производства порошка вольфрам, карбида вольфрама или других продуктов. Среди способов синтеза порошков вольфрама способных решить задачу получения, в том числе, наноразмерных частиц, весьма перспективным является высокотемпературный синтез.

Электролиз ионных расплавов позволяет получать не только ультрадисперсные осадки высокой степени чистоты, но и дает возможность управления структурой и дисперсностью порошков. По сравнению с другими известными способами получения, высокотемпературный электрохимический синтез позволяет снизить энергозатраты и упростить процесс получения порошка.

Цель работы состояла в электрохимическом восстановлении вольфрама в виде порошка из хлоридных и хлоридно – фторидных расплавов и определении факторов, влияющих на его дисперсность. В качестве расплава была использована эвтектическая смесь NaCl – KCl - CsBr с различным содержанием фторида натрия (до 10 масс.%): KCl - 19,5; NaCl - 12,5; CsBr - 68,0. Вольфрам вводили в виде WO₃ до 15,0 масс.%. Визуальная оценка показала полное его растворение в расплаве при $t = 600 - 700^{\circ}$ C. Электрохимические процессы осуществляли с помощью источника постоянного и реверсного тока серии Б5 – 43 в режиме стабилизации тока или напряжения. Поляризационные измерения выполнялись на потенциостате – гальваностате Р-45Х. Для измерения потенциалов использовали высокоомный вольтметр. Электродом сравнения служил платино – кислородный электрод. Для рентгенофазного анализа полученных катодных осадков использовали дифрактометр Дрон – 6. Микрофотографии полученных порошков подвергали статистическому анализу в среде пакета MATLAB с использованием специально разработанной программы.

На катодной вольтамперограмме имеются два четких пика электровосстановления, которые соответствуют разряду двух фтороксидных комплексов вольфрама $WO_2F_4^{2-}$ (-0,95 - 1,10)В и WOF_6^{2-} (-1,10 – 1,25)В. Разность потенциалов катодных пиков равна 100мВ. С увеличением концентрации фтороксивольфромата два пика на катодной вольтамперограмме сохраняются. При повышении скорости поляризации высоты пиков растут, а их максимумы смещаются в более отрицательную область потенциалов. Рентгенофазный анализ полученных порошков при потенциостатическом электролизе показал, что осадок состоит из металлического вольфрама.

Процесс электровосстановления фторокисивольфромат - ионов в расплаве NaCl – KCl – CsBr можно представить:

 $WO_2F_4^{2-} + 6e \rightarrow W + 2O^{2-} + 4F^-$, (максимум 1) $WOF_6^{2-} + 6e \rightarrow W + O^{2-} + 6F^-$, (максимум 2)

Соотношение концентраций электроактивных частиц $WO_2F_4^{2-}$ и WOF_6^{2-} должно зависеть от концентрации фторид – ионов в расплаве.

Изучение структуры осадков при электролизе расплава с высоким содержанием $WO_2F_4^{2-}$ показало, что вольфрам выделяется в виде высокодисперсного порошка.

Получению мелкодисперсных порошков вольфрама способствуют следующие факторы:

- увеличение температуры;

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

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

ЛИТЕРАТУРА

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

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

УДК 621.793

Н.А. Предеин¹; А.Г. Ракоч¹, д-р хим. наук; А.А. Гладкова¹, канд. хим. наук; Mário G.S. Ferreira², Prof.; Kiryl A. Yasakau², PhD ¹НИТУ «МИСиС», г. Москва ²Университет Авейру, г. Авейру, Португалия **ДЕКОРАТИВНЫЕ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ МЛ5**

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

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

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

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

Процессы ПЭО были проведены с использованием емкостной установки [1]. При проведении процессов пропускали между электродами переменный ток с заданной плотностью 4 А/дм². ПЭО сплава Мл5 проводили: 1) в слабокислом (pH \approx 4,4) водном растворе, содержащем 0,2 г/л гидроксида натрия, 2 г/л гексаметафосфата натрия и 10 г/л фторида натрия (базовый электролит) как без, так и с введением в него 0,5 г/л Co(OH)₃; 2) в щелочном (pH=12,1) водном растворе, содержащем 10 г/л алюмината натрия. Для снятия мгновенных значений напряжений и тока с последующим построением вольтамперных характеристик использовали двухлучевой осциллограф SDS1022 DL. Антикоррозионную способность покрытия оценивали по времени до появления первых пузырьков водорода, выдерживая образцы в 3,5% водном растворе NaCl.

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



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

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



Рисунок 2 – Кривые мгновенных значений напряжения (1), тока (2) при ПЭО сплава Мл5 в базовом электролите; i = 4 А/дм²

В базовом электролите рост покрытий протекает по первому и четвертому механизмам. С добавлением в базовый электролит Co(OH)₃, рост покрытия практически с самого начала процесса ПЭО

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

Вместе с тем при проведении ПЭО сплава Мл5 в щелочном водном растворе, содержащем полианионы nAl(OH)₄⁻, (второй электролит) вследствие большого их размера вхождение в покрытие оксида алюминия начинается, когда толщина покрытия превышает 25мкм (данные микроспектрального анализа). Последнее обусловлено тем, что с увеличением толщины покрытия, уменьшается поверхностная плотность разрядов и открывается часть поверхности рабочего электрода, не закрытая парогазовой фазой [2,3]. Начинает протекать процесс электролиза полианионов. Покрытие имеет декоративный белый цвет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rakoch A. G., Gladkova A. A., Zayar Linn, Strekalina D. M. The evidence of cathodic micro-discharges during plasma electrolytic oxidation of light metallic alloys and micro-discharge intensity depending on pH of the electrolyte // Surface and Coatings Technology, – 2015. – Vol. 269. P. 138–144.

2. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Дуб А.В. Плазменноэлектролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов: моногр./ А.Г. Ракоч, А.А. Гладкова, А.В. Дуб. – М. : Изд. ДомМИСиС, 2017. – 160 с.

3. Yerokhin A. L., Snisko L. A., Gurevina N. L et al. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2003. – N 36. – P. 2110-2120.

Н.В. Дежкунов, доц., канд. техн. наук; А.В. Котухов; В.С. Гаврилюк; Л.К. Кушнер; И.И. Кузьмар; А.А. Хмыль, проф. д-р техн. наук БГУИР, г. Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО КАПИЛЛЯРНОГО ЭФФЕКТА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЗАДАЧЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОТВЕРСТИЙ МАЛОГО ДИАМЕТРА

Ультразвуковой капиллярный эффект (УЗКЭ) представляет собой явление увеличения высоты и скорости подъема жидкости в капиллярепод действием ультразвука [1, 2]. Этот эффект может характеризоваться либо высотой подъема жидкости в капилляре H_{y3} , либо избыточным давлением воздуха ΔP_0 , которое необходимо создать над мениском в капилляре, чтобы удерживать его на высоте обычного капиллярного подъема H_0 .

Было показано, что кавитация играет важную роль в образовании потока жидкости, направленного в капилляр. Ее значение можно проиллюстрировать, используя пороговую природу кавитации. В докавитационных условиях увеличения подъема жидкости в капилляре не было зафиксировано. При плавном увеличении амплитуды колебаний излучателя граница раздела жидкость-газ (мениск) приходит в движение скачком в момент возникновения кавитационного облачка у входа в капилляр (рис.1).



1 -- излучатель; 2 -- кавитационное облачко; 3 – капилляр; 1 -- излучатель; 2 -кавитационное облачко; 3 – капилляр; А, мкм = 1(а); 2.5 (б); 6 (в); 10 (г) Рисунок 1 – эволюция кавитационной области у торца капилляра в воде при увеличении амплитуды А колебаний излучателя

При наличии кавитации на торце капилляра величина УЗКЭ не зависит от ориентации капилляра относительно оси излучателя.

В настоящей работе получены новые данные, подтверждающие гипотезу о кавитационной природе ультразвукового капиллярного

эффекта и указывающие на возможность использования капилляра в качестве датчика активности кавитации. Исследовалась связь свечения, генерируемого в кавитационной области – ззвуколюминесценции (ЗЛ) и УЗКЭ,

Основной результат наших экспериментов показывает, чт о при амплитудах колебаний ниже порога ЗЛ не наблюдается повышения уровня жидкости в капилляре.

В таблице представлены результаты измерений пороговой амплитуды $A_{3л.пор}$, при которой возникает ЗЛ, и пороговой амплитуды $A_{узкэ.пор}$, при которой начинается подъем жидкости в капилляре, т. е. возникает УЗКЭ. Пороги были измерены при двух положениях капилляра относительно излучателя, когда торец капилляра находился на небольшом расстоянии от излучателя (d = 0.05 мм) и на значительном удалении от него (d = 5 mm).

При малых d (d \leq 0,05 мм) пороги ЗЛ и УЗКЭ либо совпадают (в пределах точности установки заданной амплитуды A), либо $A_{y_{3K},nop}$ ненамного превосходит $A_{3л,nop}$, т. е. в этом случае оба эффекта возникают практически одновременно.

Таблица 1. Пороговые амплитуды возникновения ЗЛ и УЗКЭ для различных жидкостей

Параметр	d	Жидкость						
		1	2	3	4	5	6	
Азл.пор		7.0	2.5	1.5	0.7	0.5	0.4	
А _{узкэ.пор}	0.05	8.5	3.0	1.5	0.9	0.5	0.5	
А _{зл.пор}		8.0	3.5	2.3	1.1	0.7	0.4	
А _{узкэ.пор}	5.0	-	5.0	3.0	1.6	1.2	0.7	

Примечание: 1 -- глицерин, 2 -- водно-глицериновая смесь 60% (по весу) глицерина и 40% воды, 3 -- вода, 4 -- хлорбензин, 5 -- изоамиловый спирт, 6 -- ацетон, t = 25 °C. Точность установки заданной амплитуды ± 4%.

Если вход в капилляр находится на значительном удалении от излучателя ($d \ge 5$ мм), $A_{y_{3K_{3,nop}}}$ обычно отличается от $A_{3n,nop}$ в большей степени, чем при $d \le 0.05$ мм. Это можно было бы ожидать, поскольку звуковое поле в нашем случае не является сфокусированным и при увеличении амплитуды колебаний излучающей поверхности преобразователя кавитация появляется вначале вблизи у поверхности излучателя и только при больших амплитудах - в дальнем. Поле зрения фотоумножителя перекрывает оба зазора (d = 0.05 мм и d = 5 мм), т. е. свечение регистрируется из всего объема жидкости над излучателем, в то время как капилляр является локальным датчиком.

Интересно, что за исключением ацетона во всех жидкостях оба порога ниже, когда капилляр находится вблизи излучателя; соответствующее отношение порогов ЗЛ лежит в диапазоне 0.6 -- 0.9, а отношение порогов УЗКЭ - в диапазоне 0.4 - 0.6. Это означает, что близость торца капилляра способствует зародышеобразованию инерционной кавитации.

Данные, представленные на рисунке 2, были получены при б зазора d = 5 мм между капилляром и излучателем. Здесь L – выходной сигнал фотоумножителя. Для ΔP_0 выбрана линейная шкала, а для L – логарифмическая. Каждая точка на графиках – результат усреднения трех независимых измерений.



Жидкость: 1 - вода, d = 5 мм; 2 - глицерин, d = 0,05 мм Рисунок 2 - зависимости интенсивности ЗЛ L (штриховые линии) и ΔР₀ (сплошные линии) от температуры t

Корреляция эмиссии ЗЛ и ультразвукового капиллярного эффекта (таблица 1, рис. 2) указывает на связь нестационарной кавитации и УЗКЭ и может рассматриваться в качестве подтверждения гипотезы о кавитационной природе этого эффекта [2, 3].

В соответствии с этой гипотезой механизм УЗКЭ выглядит следующим образом. Под действием ультразвука кавитационное облачко (или кавитационный кластер) появляется у входа в капилляр. Кавитационные пузырьки захлопываются асимметрично с образованием микроструй жидкости. Попадание каждой такой струи в канал капилляра вызывает увеличение подъема мениска в капилляре на некоторую высоту ΔH_{nod} . Суммирование этих приращений вызывает экспериментально наблюдаемое увеличение высоты и скорости подъема (или проникновения) жидкости в капиллярные каналы. Чем выше концентрация пузырьков в кавитационной области и чем сильнее они захлопываются, тем большего эффекта можно ожидать.

В описываемых выше экспериментах датчик звуколюминесценции воспринимал свечение из всего объема жидкости между поверхностью излучателя и капилляром. Капилляр же является по существу локальным датчиком. Поэтому можно ожидать лучшего согласования результатов измерения порогов УЗКЭ и ЗЛ, например, когда локальный датчик находится вблизи поверхности излучателя (где кавитация возникает в первую очередь), чем в случае, когда капилляр расположен на значительном удалении от излучателя.

Применительно к задаче металлизации отверстий малого диаметра ультразвуковая интенсификация может обеспечить ускорение процесса и повышение качества покрытия за счет ультразвукового капиллярного эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прохоренко, П.П. Ультразвуковой капиллярный эффект / П.П. Прохоренко, Н.В. Дежкунов, Г.Е. Коновалов; под ред. В.В. Клубовича. – Минск.: Наукаитехника, 1981. – 135 с.

2. Dezhkunov, N.V. The use of a capillary as a sensor of cavitation / N.V. Dezhkunov, T.G. Leighton // In: Nonlinear acoustics at the beginning of 21-t century. Edited by O. Rudenko and O. Sapozhnikov, MSU, Mos-cow. – 2003. - V. 2. - P.1163-1166.

3. Dezhkunov, N.V. Characterization of acoustic cavitation in water and molten aluminum alloy / N.V. Dezhkunov [etc.]. // Ultrasonics Sono-chemistry. – 2013. – V.20. – № 2. – P. 754-761.

Н.В. Дежкунов, доц., канд. техн. наук; В.С. Гаврилюк; М.П. Федоринчик; В.А. Колтович, канд. техн. наук; Л.К. Кушнер БГУИР, г. Минск

МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ СТАДИЙ РАЗВИТИЯ КАВИТАЦИИ В ЖИДКОСТЯХ И ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В данной работе впервые выделено четыре стадии развития кавитационной области, отличающиеся характеристиками кавитационных эффектов – звуколюминесценции (ЗЛ), кавитационного шума (КШ) и поглощения ультразвука в кавитационной области.

Рабочая емкость использовавшейся установки представляет собой цилиндр из нержавеющей стали диаметром 100 мм и высотой 160 мм. Пьезокерамический фокусирующий излучатель вмонтирован в днище емкости. Резонансная частота пьезоэлемента f₀ = 720 кГц. На уровне фокального пятна излучателя в боковой поверхности емкости выполнено окно. в котором установлен фотоумножитель PhillipsXP1110 со световодом диметром 20 мм. Гидрофон помещен за фокальным пятном на расстоянии 2,5 см. Выходные сигналы фотоумножителя L и гидрофона Н подавались на многоканальный цифровой осциллограф Hewlett Packard 54601А и анализатор спектра Hewlett Packard E4411B.

1 Ha рисунке приведены результаты одновременной регистрации выходного сигнала фотоумножителя L (верхняя зависимость) и выходного сигнала гидрофона Н (нижний график) от времени t при плавном увеличении напряжения U на излучателе. На первом этапе, как видно из нижнего графика, выходной сигнал гидрофона увеличивается линейно со временем. Отклонение выходного сигнала гидрофона от первоначальной прямой в сторону уменьшения наклона зависимости H(t) (примерно на 13-й секунде) указывает на увеличение поглощения энергии ультразвука вследствие возникновения кавитации. Момент возникновения звуколюминесценции отмечен стрелкой Th1- первый порог ЗЛ. Одновременно с возникновением ЗЛ меняется характер кривой H(t), а именно: появляется значительный разброс сигнала, записываемого осциллографом. При некотором критическом значении напряжения U наклон зависимости L(t) изменяется скачком, т.е. скорость роста интенсивности ЗЛ резко увеличивается. Этот момент отмечен стрелкой Th2 - второй порог ЗЛ. Быстрый рост интенсивности ЗЛ сопровождается соответствующим быстрым падением

выходного сигнала гидрофона H, что обусловлено увеличением поглощения ультразвука. Быстрое увеличение поглощения ультразвука в этом режиме связано, по-видимому, с началом размножения кавитационных пузырьков по механизму цепной реакции, описанному в работе[4]. После быстрого роста интенсивность ЗЛ стремится к некоторому предельному значению и затем начинает уменьшаться. В последнем режиме визуально наблюдается образование больших стабильных пузырьков.



Период следования импульсов ультразвука T=100ms, длительность импульсов ультразвука τ = 3ms. Вертикальными штриховыми линии отделены различные стадии развития кавитационной области. Скорость роста напряжения на излучателе, задаваемая программой – 7 В/с, температура жидкости – 21±1,5°C Рисунок 1 – эволюция кавитационной области при плавном увеличении амплитуды колебаний излучателя

На основании приведенных выше результатов можно выделить 4 стадии развития кавитационной области в поле фокусирующего излучателя: 1 - возникновение пузырьков и их пульсации без генерирования звуколюминесценции; 2 - возникновение свечения и медленный рост интенсивности ЗЛ при слабом увеличении поглощения ультразвука; 3 - быстрый (часто скачкообразный) рост интенсивности ЗЛ, сопровождающийся быстрым ростом увеличения поглощения ультразвука в кавитационной области; 4 - состояние насыщения кавитационной области, в котором интенсивность ЗЛ уменьшается с ростом интенсивности ультразвука. Отметим, что до сих пор в литературе обсуждалось в основном только два режима озвучивания: докавитационный и кавитационный [1, 2]. На рисунке 2 приведены спектры кавитационного шума для различных интенсивностей ультразвука, соответствующих описанным состояниям.



 а – первая стадия, б - вторая, г - третья, д – четвертая стадии развития кавитационной области. Т=100 мс, длительность импульсов ультразвука τ = 3 мс.
t = 21±2°C. Штриховой линией показан уровень широкополосного шума – WBN (widebandnoise).

Рисунок 2 – Спектры акустического сигнала для различных стадий развития кавитационной области

При интенсивности ультразвука ниже порога кавитации в спектре представлена только основная частота f_0 (на рисунке не показано). Гармоника $2f_0$ появляется до возникновения ЗЛ (рис. 2а). Соответствующий звуковой сигнал генерируется, вероятно, в результате нелинейных пульсаций кавитационных полостей с относительно небольшой амплитудой. Появление в спектре акустического сигнала гармо-

ник $3f_0$, $4f_0$ и более высоких (рис. 2б) связано, по-видимому, с возникновением нелинейно пульсирующих полостей и существенным увеличением их объемной концентрации (рис.1, стадия 2). Одновременно появляется и субгармоника $f_0/2$, а также частоты $nf_0/2$, где n=2, 3, 4 и т.д. Увеличение интенсивности ультразвука приводит к дальнейшему расширению спектра в сторону высокочастотных составляющих и возникновению широкополосного шума (WBN).

Третья стадия характеризуется быстрым ростом интенсивности высокочастотных гармоник и широкополосной составляющей (рис. 2в). На четвертой стадии существенно увеличивается интенсивность субгармоники $f_0/2$ (рис. 2г). Важной особенностью эволюции кавитационной области при переходе от стадии 3 к стадии 4 является уменьшение интенсивности сигнала на частоте f_0 , несмотря на увеличение излучаемой мощности. Последнее указывает на значительное увеличение поглощение ультразвука в кавитационной области.

Увеличение объемной концентрации пузырьков в кавитационной области выше некоторой оптимальной и образование больших полостей – два фактора, способствующих снижению эффективности преобразования и концентрации энергии ультразвука при их захлопы-[3]. Из представленных выше данных вании следует. что спектральные характеристики кавитационного шума кардинально различаются для каждой из упомянутых выше стадий развития кавитационной области. Последнее обстоятельство позволяет надежно идентифицировать упомянутые выше стадии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сиротюк, М.Г. Акустическая кавитация / М.Г. Сиротюк. – М.: Наука, 2008. – 271 с.

2. Bang, J.H., Suslick, K.S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials / J.H. Bang, K.S. Suslick //«Advanced Materials». – $N_{2} 22 - 2010$. – P. 1039–1059.

3. Dezhkunov N.V. The Evolution of a Cavitation Zone in a Focused Ultrasonic Field / A. Francescutto, F. Calligaris, A.L. Nikolaev // Technical Physics Letters, Vol. 40, No. 8, 2014.- P. 712-715.

Н.Г. Сосновская, доц., канд. хим. наук, заведующий кафедры «Технология электрохимических производств»; Н.А. Корчевин, проф., д-р хим. наук,

профессор кафедры «Технология электрохимических производств» Ангарский государственный технический университет, г. Ангарск, РФ

ВЛИЯНИЕ 1,4-БИСИЗОТИУРОНИЙБУТАНА НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ

Среди металлических покрытий никелевые покрытия занимают второе место после цинковых покрытий. Такая распространенность никелевых покрытий связана с высокими декоративными качествами, хорошими механическими характеристиками, высокой коррозионной стойкостью и защитными свойствами [1].

Для электрохимического нанесения никелевых покрытий в основном применяют электролиты, содержащие сульфат никеля и другие его соли. Однако в отсутствие специальных добавок эти электролиты дают матовые покрытия, для придания блеска которым требуется специальная трудоемкая операция полировки. Более эффективным методом является получение блестящих никелевых покрытий непосредственно в гальванической ванне. В этом случае в электролит никелирования вводят специальные добавки-блескообразователи.

В настоящее время известно большое число различных органических соединений, которые позволяют получить при электролизе блестящие никелевые покрытия. Как правило, в электролит вводят два блескообразователя, которые относят к блескообразователям первого и второго класса [2].

С целью расширения ассортимента блескообразователей, дающих блестящие низкопористые защитно-декоративные никелевые покрытия на стальных деталях, исследовано влияние 1,4бисизотиуронийбутана на процесс электроосаждения никеля. Ненасыщенная изотиурониевая соль – 1 ,4-бисизотиуронийбутан синтезирована и предоставлена для исследования Иркутским институтом химии имени А.Е. Фаворского СО РАН.

Для исследования применяли сульфатный электролит, содержащий сульфат никеля, хлорид натрия и борную кислоту. Так как электролит никелирования очень чувствителен к наличию загрязнений, поэтому для его приготовления использовали дистиллированную воду и реактивы квалификации марки «х.ч.». Приготовленный электролит тщательно очищали от ионов меди, цинка, железа и органических примесей. В полученном электролите измеряли pH, при необходимости корректировали pH до 4,5 ивводили исследуемую органическую добавку. После введения добавки электролит тестировали в ячейке Хулла, которая позволяет получить информацию о качестве электролита, диапазоне плотностей тока, наличии примесей, избытке или недостатке органической добавки.

Электролиз проводили при pH 5,0±0,2 и температуре 50 ± 1 °C. Концентрацию 1,4-бисизотиуронийбутана варьировали в интервале 0,01–0,05 г/л. Рабочий диапазон плотностей тока определяли в гальваностатическом режиме при толщине покрытия 20 мкм. Качество покрытий оценивалось визуально. Основными критериями оценки были блеск и наличие питтинга.

Интервал катодных плотностей тока, при которых получаются качественные осадки, составил 2–6 А/дм². Установлено, что в данном диапазоне плотностей тока при концентрации добавки 0,01 и 0,02 г/л образуются матовые и полублестящие никелевые покрытия, на которых местами имеются белые пятна и питтинг. Увеличение концентрации добавки до 0,03–0,05 г/л привело к улучшению качества никелевых покрытий и повышению выхода по току. В таблице 1 представлены данные о влиянии концентрации 1,4-бисизотиуронийбутана и плотности тока на качество никелевых покрытий.

Концен-	Плотность	Качество
трация, г/л	тока, А/дм ²	
0,01	2-4	Матовые покрытия, местами питтинг
	56	Полублестящее покрытие по краям, в центре большие
	5-0	белые пятна, питтинг
0,02	26	Полублестящее покрытие, в центре имеются небольшие
	2-0	белые пятна, местами питтинг
0,03	2-3	Полублестящее покрытие, имеется питтинг
	4-6	Блестящее покрытие по краям, в центре полублестящие
		пятна, местами питтинг
0,04	2-6	Блестящее покрытие, местами питтинг
0,05	2-6	Блестящее покрытие, местами питтинг

Таблица 1 – Влияние концентрации 1,4-бисизотиуронийбутана и плотности тока на качество никелевых покрытий и выход по току никеля

На рисунке 1 представлена зависимость выхода по току от плотности тока при различной концентрации 1,4бисизотиуронийбутана.



Рисунок 1 – Зависимость выхода по току от плотности тока при различной концентрации 1,4-бисизотиуронийбутана (обозначение на графике)

Исследование зависимости выхода по току от плотности тока и концентрации 1,4-бисизотиуронийбутана показало, что с повышением концентрации добавки и увеличении плотности тока выход по току никеля увеличивается, что связано с уменьшением выделения водорода на катоде.

Таким образом, в данной работе установлено, что введение в сульфатный электролит никелирования 0,03–0,05 г/л 1,4-бисизотиуронийбутана позволяет получить блестящие никелевые по-крытия при плотности тока 2-6 А/дм² с выходом по току 95-99 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамаев, В.И. Никелирование: учебное пособие / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев. – М.: РХТУ им.Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с.

2. Ненасыщенные изотиурониевые соли в качестве компонентов электролитов блестящего никелирования / Патент РФ № 255921. 2014. Опубл. 10.08.2015, Бюл. № 22. / Розенцвейг И.Б., Сосновская Н.Г., Полякова А.О. [и др.]. – 6 с. УДК 621.762

Стрельникова С.С., Анохин А.С., Андрианов Н.Т., Адршина Е.А. ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН», Москва, Россия, strelnikova9372@gmail.com

СИНТЕЗ И СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ LaCoO₃, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ.

Соединения со структурой перовскита LaMO₃ (М – Fe, Ni, Co) в настоящее время применяются для изготовления твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), резистивных материалов, катализаторов и в качестве элементов магнитогидродинамических (МГД) генераторов.

Порошки состава LaCoO₃ синтезировали золь-гель методом [1,2], используя в качестве гелеобразователя высокомолекулярный полимер – поливинилпирролидон (ПВП-метод) [3].Расчет стехиометрии составов проводили с учетом потерь при прокаливании (ППП) исходных компонентов. Для приготовления ионного раствора оксиды металлов растворяли в азотной кислоте, нитраты металлов – в дистиллированной воде с учетом произведения растворимости. Полученный раствор смешивали с ПВП магнитной мешалкой при температуре 80°С до образования геля. Количество ПВП составляло 2,5 масс.%. Сушку полученного геля проводили в СВЧ-установке до образования микропористого ксерогеля, который затем обжигали в муфельной печи на воздухе при температуре синтеза 850°С. Выдержка при конечной температуре 3 ч. Образцы в виде балочек размером 4×4×40 мм прессовали при давлении 250Мпа. Спрессованные образцы обжигали на корундовых подложках в засыпке в печи с хромитлантановыми нагревателями при температуре 1300°С.

Структуру ксерогелей изучали с помощью инфракрасной спектроскопии ИК-спектроскопии. Полученные золь-гель порошки исследовали методами дифференциальной термогравометрии, совмещенной с масс спектроскопией, рентгенофазового анализа (РФА), а также при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для изучения формирования связи металл-кислород были сняты ИК-спектрограммы ксерогеля и порошков. По данным ДТА разложение ПВП протекает интенсивно и при температуре 470°С удаляется более 70 % массы полимера, а при температуре 1000°С остаточная масса составляет 1,09 %, что способствует образованию зародышевой связи металл-кислород уже на стадии СВЧ-сушки, о чем свидетельствует скопление спектров поглощения в области 600-800 см⁻

¹. Эти данные согласуются с данными ДТА и РФА порошков состава LaCoO₃ (рис.1 и 2).



Рисунок 1 – Термограмма и ДСК-кривая ксерогеля состава LaCoO3



Рисунок 2 – Рентгенограмма порошка состава LaCoO₃. Температура синтеза 850°С, время выдержки 3 часа.

По результатам СЭМ, керамика LaCoO₃ характеризуется мелкокристаллической структурой и наличием межкристаллической пористости (рис. 3). Элементный анализ керамики показал отсутствие примесей и равномерное распределение компонентов в образце.



Рисунок 3 – Микрофотография керамики состава LaCoO₃. Температура спекания 1300°С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов Н.Т., Стрельникова С.С. //Золь-гель порошки в технической керамике // Сборник статей III Международной научнопрактической конференции «Образование, наука, культура», Гжельский государственный художественно-промышленный институт, г. Гжель, 2011.

2. Стрельникова С.С., Анохин А.С., Андрианов Н.Т., Макаров Н.А., Жиров Д.А., Солнцев К.А. //Получение золь–гель методом и свойства нанодисперсных порошков легированного хромита лантана// Неорганические материалы. 2013.–Т.49.,– № 9., –с. 1003–1007.

3. Anokhin A.S., Chernova E.S., Strelnikova S.S., Andrianov N.T., Ashmarin A.A., Zhelezny M.V. //Synthesis and Sintering of Alkaline Earth Metals Doped Lanthanum Chromite (AE - Ca, Al, Mg), Materials science, Vol. 2, pp. 9-14 (2014).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программа фундаментальных исследований Президиума РАН І. 14П.

УДК 544.6

О.В.Кислова, доц., канд. биол. наук КНУТД, Киев, Украина МОДЕРНИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Современный этап развития электрохимических сенсоров связан с использованием различных наночастиц, нанокластеров и нанокристаллов. Модифицированные электроды характеризуются высокой ка-

талитической активностью наноструктур, снижением перенапряжения окислительно-восстановительных реакций в электродном процессе, повышением чувствительности и селективности электрохимического отклика. Нанопокрытия электродов-сенсоров значительно расширяют спектр исследуемых веществ, включая неорганические, органические, биологически активные [1,2]. Небольшая стоимость этих электродов, легкость проведения анализа также являются преимуществами наноструктурированных электродов.

Высокая чувствительность и специфичность модифицированных наноматериалами электродов определяется высоким соотношением площади рабочей поверхности и объема наносистем, поскольку с уменьшением размера частиц значительно увеличивается доля поверхностных атомов. Высокая энергия наночастиц обеспечивает множественные взаимодействия в образованных наноструктурных композитах, что приводит к повышению прочности, теплостойкости и химической стабильности наноматериалов [1].

Для модификации электродов используют наночастицы металлов, которые проявляют уникальные электронные, оптические и каталитические свойства. Основными электрокатализаторами остаются платиновые металлы и золото. Каталитические свойства благородных металлов определяются размерами и формой частиц металла, степенью дисперсности, природой носителя, способом их нанесения на поверхность электрода [1,3]. Экспериментально установлено, что при переходе от макрофазы к наночастицам электрохимическая активность благородных металлов растет, о чем свидетельствует смещение потенциала максимального тока окисления золота с уменьшением размера частиц в область менее положительных значений потенциалов [3]. С наночастицами возможно протекание реакций, которые практически не идут на поверхности микрокристаллов.

По сравнению с индивидуальными металлами (Pd, Rh, Os, Pt, Ru и Au) более эффективными катализаторами являются бинарные системы (Pd-Rh, Pd-Ru, Rh-Ru, Pt-Ru, Pt-Os, Ru- Os, Au- Pd, Au-Rh, Au-Ru, Au-Pt, Au-Os). Существуют различные способы получения электродов с мелкодисперсными частицами металлов. Улучшение электрокаталитических свойств благородных металлов и бинарных систем достигается в результате их включения в полимерные пленки или на графитовую подложку на поверхности электродов [1].

Наночастицы являются метастабильными вследствие большой удельной поверхности и избыточной поверхностной энергии. Поэтому методы получения наночастиц необходимо связывать с их последующей стабилизацией. Чаще всего наночастицы стабилизируют в инертных жидких или твердых средах. Одно из перспективных направлений - стабилизация наночастиц на поверхности микрообъектов сферической формы [3]. С использованием микрогранул с наночастицами на поверхности можно создавать дисперсные системы и формировать на их основе компактные материалы, свойства которых остаются неизменными в течение длительного времени. Основными недостатками данного метода стабилизации на поверхности микрогранул являются гидрофобные свойства поверхности твердого носителя, необходимость дополнительных стадий подготовки поверхности перед нанесением наночастиц и влияние поверхности носителя на физические и химические свойства наночастиц [3].

Наночастицы, иммобилизованные на поверхности полимеров, теряют свою подвижность и способность к агломерации, но остаются химически активными и сохраняют основные физические характеристики. Так, коллоидным растворам наночастиц золота свойственна агрегативная неустойчивость, особенно в присутствии ионов Na⁺, K⁺. Для уменьшения неустойчивости используют метод функционализации - покрытие поверхности наночастицы химическими веществами с целью улучшения ее свойств (например, поверхностно-активные вещества натрий додецилсульфат, тетраметиламоний бромид, полимеры полиэтиленгликоль и полистиренсульфонат). Функционализированные наночастицы золота сохраняют агрегативную устойчивость в течение нескольких месяцев [3].

Другая перспективная наноразмерная структура - углеродные нанотрубки, которые образованы атомами углерода в состоянии sp²-гибридизации. Проводимость нанотрубки зависит от ориентации плоскости графита к оси нанотрубки. Соотношение между длиной нанотрубки и ее радиусом позволяет контролировать свойства этих материалов [2,4].

Модификация электродов углеродными нанотрубками значительно улучшает рабочие характеристики сенсоров. Существуют два типа углеродных нанотрубок - одностенные и многостенные. Они широко используются для модификации электродов благодаря большой удельной поверхности, способности усиливать перенос электронов и высокой электрохимической и химической стабильности как в водных, так и безводных растворах [4].

Современные способы усовершенствования электрохимических сенсоров предусматривают иммобилизацию наноматериалов на поверхности электродов двумя основными путями:

1) химическая иммобилизация осуществляется за счет ковалентной прививки модификатора на поверхности электрода; 2) физиче-

ская иммобилизация реализуется благодаря закреплению модификатора на поверхности за счет адсорбции, возникновения водородной связи, действия слабых электромагнитных сил межмолекулярного и межатомного дисперсионного, электростатического, дипольдипольного взаимодействия [2].

Однако при работе с электрохимическими сенсорами существуют определенные трудности. В частности, присутствие электропроводящих наночастиц внутри мембраны увеличивает чувствительность сенсора к посторонним окислительно-восстановительным системам [3]. С другой стороны, электроды с применением наноматериалов сложно поддерживать в чистом виде. Это обстоятельство ограничивает возможности практического применения таких электродов и делает их во многих случаях одноразовыми.

Для устранения необратимой инактивации электродов разработан электрохимический сенсор, поверхность которого содержит наночастицы оксида титана. Известно, что самоочищающиеся поверхности из оксида титана в последнее время применяются в различных сферах: от изготовления самоочищающихся окон к покрытиям для медицинских инструментов. Механизм очистки таких систем достаточно прост - ультрафиолет, источником которого может быть как солнечный свет, так и искусственные УФ-лампы, инициирует фотокаталитические процессы разрушения органических загрязнений [5].

Вывод. Модификация электрохимических сенсоров наноструктурированными материалами обеспечивает новые возможности для их совершенствования благодаря уникальным химическим и физическим свойствам нанообъектов различных видов и значительно расширяют круг исследуемых веществ. Катализ электрохимических реакций, интенсификация процесса переноса электронов между поверхностью электрода и реакционной смесью, повышение чувствительности и специфичности, уменьшение сопротивления и увеличения электропроводности - это неполный перечень функций наночастиц в составе электрохимических сенсоров. На аналитические характеристики сенсоров существенно влияют дисперсность наночастиц и их количество, природа материала подложки, условия электрохимического концентрирования.

Технологии синтеза наноразмерных объектов металлов и их бинарных соединений, углеродных нанотрубок позволяют получать материалы с различными свойствами. Однако нестабильность наноструктур, повышенная чувствительность к побочным компонентам реакционной смеси, быстрая инактивация поверхности электрода и проблемы с ее регенерацией требуют дальнейшего усовершенствования наномодифицированных электрохимических сенсоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Luo X. Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors/ X.Luo, A.Morrin, A. Killard, M.Smyth // Electroanalysis. – 2006 – V.18, № 4. – P.319 – 326.

2. Adhikari B., Govindhan M., Chen A.Carbon Nanomaterials Based Electrochemical Sensors/Biosensors for the Sensitive Detection of Pharmaceutical and Biological Compounds / B.Adhikari, M. Govindhan, A. Chen. //Sensors. –2015. – V.15. – P. 22490-22508.

3. Wu H.-Y., Liu M., Huang M. Direct synthesis of branched gold nanocrystals and their transformation into spherical nanoparticles / H.-Y.Wu, M.Liu, M.Huang // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – P. 19291–19294.

4. Gao C., Guo Z., Liu J.-H., Huang X.-J.. The new age of carbon nanotubes: An updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors / C.Gao, Z.Guo, J.-H.Liu, X.-J.Huang. // Nanoscale. – 2012, №4. – P.1948-1963.

5. Self-cleaning properties in engineered sensors for dopamine electroanalytical detection / G.Soliveri, V. Pifferi, G. Panzarasa et al. //Analyst. - 2015. V.140. - P.1486-1494.

УДК 544.6

О.Л. Матрунчик, асп.; Г.Г. Тульский, проф., д-р техн. наук; С.А. Лещенко, доц., канд. техн. наук; А.Г. Тульская, канд. техн. наук; Е.С. Рутковская, асп. (НТУ «ХПИ», г. Харьков)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МЕТАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Введение. Метансульфоновая кислота (МСК) – сильная органическая кислота, представляющая собой жидкость без цвета и запаха. Благодаря своим уникальным характеристикам, в настоящее время она находит всё более широкое применение в самых различных областях. Так, МСК применяется в качестве катализатора реакцийнитрования, этерификации, ацилирования, полимеризации олефинов [1], а также может быть использована для приготовления электролитов, в

химической, электронной и радиотехнической отраслях промышленности [2] и для получения различных фармацевтических препаратов [3].

МСК получают химическим и электрохимическим методами. Химический метод хорошо изучен и наиболее освоен промышленностью. Электрохимический метод не доведен до практической реализации, хотя и позволяет получать целый спектр органических соединений серы. На данный момент известно получение МСК из диметилсульфоксида (ДМСО) и диметилсульфона (ДМС), являющимися отходами при обессеривании нефти [4].

Методика эксперимента. Электродные процессы, при электрохимическом синтезе МСК исследовались методом вольтамперометрии с использованием потенциостата P-45X. Кинетику анодного процесса исследовали на гладкой платине с рабочей площадью поверхности 1,2 см². В качестве фонового электролита был выбран 0,2 моль·дм⁻³ H_2SO_4 . Исследовалось влияние концентрации ДМСО в диапазоне 0,5...4,0 моль·дм⁻³ на кинетику анодного процесса. Также, исследовалось влияние ДМС при концентрации 0,5...1,5 моль·дм⁻³ на кинетику анодного процесса. Температура исследований 288...363 К.

Электрохимический синтез МСК проводили в бездиафрагменном электролизере с токовой нагрузкой до 15 А. Рабочие анодные плотности тока 150...800 А·м⁻². Соотношение анодной плотности тока к катодной 20:1.

Полученные в результате анодного синтеза растворы очищали от сульфатов действием гидроксида бария. Выделение МСК производили путем охлаждения растворов до выпадения МСК в осадок при температуре ниже 291 К. Для анализа осадка использовали ИК спектроскопию [4, 5].

Результаты и их обсуждение. Водные растворы ДМСО обладают низкой удельной проводимостью. Поэтому, в качестве фонового электролита был использован 0,2 моль \cdot дм⁻³ H₂SO₄. При добавлении ДМСО в фоновый электролит было замечено появление полуволны циклических вольтамперных зависимостях в области потенциалов 1,5...1,8 В, в зависимости от концентрации ДМСО. Наличие полуволны и зависимость ее предельной плотности тока от концентрации ДМСО (рис. 1) указывает на протекание адсорбционных процессов на поверхности платинового анода.



Рисунок 1 – Зависимость предельной анодной плотности тока полуволны анодной вольтамперной зависимости от концентрации ДМСО в фоновом электролите.

Добавление ДМСО в фоновый сульфатный электролит вызывает деполяризующее действие в области потенциалов 1,75...1,95 В, соответствующей образованию перекисных соединений на поверхности платинового анода с выходом на участок с электрохимическим контролем при потенциалах выше 2,0 В (рис. 2). Анализ полученных зависимостей указывает на участи в окислении органических соединений кислород содержащих частиц радикального типа. Образование таких частиц происходит благодаря наличию фонового сернокислого электролита, и каталитическому действию сульфат ионов в электрохимическом синтезе МСК.



Рисунок 2 – Вольтамперограммы платинового анода в 0,2 моль-дм⁻³ H₂SO₄ (1) с ДМСО (моль-дм⁻³): 2 – 2; 3 – 4.

Для объяснения природы процессов, протекающих при потенциалах первой полуволны были получены циклические вольтамперные зависимости при добавлении в фоновый электролит ДМС. На этих зависимостях не наблюдалось возрастание тока в диапазоне потенциалов первой полуволны в растворах с ДМСО. Что позволят говорить о протекании процесса окисления ДМСО до МСК через промежуточную стадию образования ДМС.

Полученные зависимости позволили обосновать диапазон рабочих плотностей тока для проведения балансового опыта синтеза МСК. При проведении электролиза в бездиафрагменном электролизере при плотности тока 100...250 А·м⁻² единственным продуктом анодного процесса был ДМС с выходом по току 37 %.

При электролизе с плотностью тока 600...800 А·м⁻² была получена МСК с выходом по току 64 % при 353...363 К. Эффективность электрохимического синтеза МСК повышалась с ростом температуры электролиза. Рост температуры электролита способствовал снижению удельного расхода электроэнергии.

МСК выделяли из электролита при охлаждении до 278...300 К. МСК выпадал в осадок в виде бесцветных кристаллов, которые отделяли от маточного раствора фильтрованием, с последующей промывкой дистилерованной водой при температуре не выше 278 К. Маточный раствор, после донасыщения по ДМСО отправляли на следующий цикл электролиза.

Кристаллы МСК обезвоживали с использованием концентрированной серной кислоты. Очищенные кристаллы анализировали методом ИК спектроскопии. На ИК спектрах были выявлены характеристические полосы поглощения, соответствующие O=S=O группе в области частот 1030-1092 см⁻¹ и OH⁻ группе в области частот 2942-3031 см⁻¹.

Выводы. Показана возможность электрохимического синтеза ДМС и МСК из водных растворов ДМСО. Установлено, что при использовании гладкого платинового анода, при плотности тока $100...250 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ единственным продуктом анодного процесса был ДМС с выходом по току 37 %, при плотности тока $600...800 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ была получена МСК с выходом по току 64 % при 353...363 К. Показана возможность электрохимического синтеза МСК в бездиафрагменном электролизере при соотношении анодной и катодной плотности тока к катодной 20:1.

ЛИТЕРАТУРА

1. ХибиевХ.С. Электрохимический синтез диметилсульфона и метансульфокислоты из диметилсульфоксида / Х.С. Хибиев,
К.О. Омарова, Ш.Ш. Хидиров //Электрохимия. – 2010. – Т 46. – № 8. – С. 1021.

2. Walsh Frank C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueousmethanesulfonic acid / Frank C.Walsh, Carlos Ponce de León // Surface and Coatings Technology. – 2014. – V 259. – № 11. – P. 676 – 697.

3. Анохина Е.С. Разработка рецептур кислотных моющих средств / Е.С. Анохина, М.Б. Ребезов, В.В. Нагибина // Естественные и математические науки в современном мире: сб. ст. по матер. XI междунар. науч.-практ. конф. – 2013. – № 10. – С. 180 – 184.

4. MatrunchykO.L. Theanodicoxidationofdimethylsulfoxide / O.L. Matrunchyk, T.A. Bilous, A.G. Tulskaya // Проблеми та досягнення сучасної хімії:Збірник тез доповідей XIX Наукової молодіжної конференції. – Одеса. – 2017. – С. 47.

5. Матрунчик О.Л. Удосконалення електрохімічного синтезу метансульфонової кислоти / О.Л. Матрунчик, Г.Г. Тульський // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017): збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. – Вінниця, ТОВ "Нілан-ЛТД".– 2017. – С. 131.

УДК 541.13

О.Л. Смирнова, доц., канд. техн. наук; К.И. Дейнеко (НТУ "ХПИ", г. Харьков)

ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПРЕПАРАТОВ ЦИТРАТА МЕДИ

Введение.Медь является одним из самых востребованных металлов в различных сферах человеческой жизнедеятельности, а её соединения с анионами органических кислот наиболее легко усваиваются живыми организмами и обладают антибактериальными, антивирусными и противогрибковыми свойствами.

Системные исследования бактерицидных свойств меди проводятся уже более 50 лет в разных странах мира. Агентство по охране окружающей среды США (US EPA) в 2008 году после длительных испытаний зарегистрировало медь как материал, обладающий бактерицидными свойствами. Доказано, что медь подавляет рост микробов MRSA (штамм стафилококка золотистого), аэробных микробов, которые накапливаются на внутренних стенках питьевых трубопроводов [1].

Цитрат меди (медь лимоннокислая) применяется в медицине в виде глазной мази (1-5%) при трахоме и конъюнктивитах. Медь также является важным биогенным элементом, а цитрат меди производится в форме биологически активной добавки и используется в рационе питания в качестве дополнительного источника меди.

Цитрат меди является достаточно дорогим продуктом. Поэтому существует необходимость в разработке простого и эффективного способа его получения, который не требует больших материальных и энергетических затрат, предотвращает загрязнение окружающей среды, повышает эксплуатационную безопасность производства.

Из научно-технической литературы известен гидротермальный синтез цитрата меди с формулой $[Cu_2(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]_n$ с использованием в качестве реагентов – нитрата меди (II) и лимонной кислоты [2]. Применение специального оборудования с тефлоновым покрытием, высокотемпературный режим, длительное время синтеза делают данный способ технически сложным и экономически затратным.

Также описан способ получения цитрата меди, согласно которому лимонную кислоту сначала переводят в соль реакцией с гидроксидом калия и получают цитрат калия. Цитрат меди получают реакцией обмена между лимоннокислым калием и медным купоросом [3]. Полученная соль представляет собой кристаллогидрат состава $Cu_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 10H_2O$. Недостатком способа является разложение цитрата меди даже при незначительном нагреве осадка.

Существует способ получения цитрата меди обменным разложением веществ – сульфата меди и цитрата натрия [4]. Полученная соль имеет формулу $Cu_2C_6H_4O_7 \cdot 2,5H_2O$. Однако в результате протекания реакции образуются сульфат натрия и серная кислота, которые являются побочными продуктами, затрудняющими процесс отделения от них фильтрата цитрата меди.

Описанные способы получения цитрата меди имеют существенные недостатки. Поэтому **целью данной работы** была разработка такого способа получения цитрата меди, который обеспечивал бы простоту и эффективность синтеза, был недорогим, удобным в эксплуатации и экологически безопасным.

Результаты работы.Поставленная в работе цель достигнута тем, что цитрат меди с формулой $Cu_2C_6H_4O_7 \cdot 2,5H_2O$ получали также за счет реакции обменного разложения химических веществ, но для этого использовали медь углекислую основную и лимонную кислоту, которые растворяли в деминерализованной воде. Воду для приготов-

ления суспензии меди углекислой основной и раствора лимонной кислоты брали в 0,8-1,2- кратном количестве от веса лимонной кислоты, и подвергали их химическому взаимодействию при мольном соотношении 1:1, после чего полученный влажный осадок цитрата меди подвергали фильтрации и сушке.

Использование в синтезе меди углекислой основной позволяет напрямую проводить реакцию обменного разложения по формуле

 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + C_6H_8O_7 \rightarrow Cu_2C_6H_4O_7 \cdot 2,5H_2O + 0,5H_2O + CO_2\uparrow$

без образования промежуточных продуктов и побочных токсичных и агрессивных веществ. Время протекания химической реакции составляет 2-3 часа. Процесс синтеза не требует нагрева. Полученный цитрат меди является устойчивым кристаллогидратом с определенным химическим составом.

Процесс получения цитрата меди подробно описан в [5]. Из 175 кг меди углекислой основной и 155 кг лимонной кислоты на выходе образуется 280 - 290 кг сухого вещества целевого продукта. Таким образом, предложенный способ получения цитрата меди является технически простым и эффективным, не требует применения дорогостоящего оборудования, не загрязняет окружающую среду и позволяет получать чистый продукт, не содержащий вредных примесей.

Кроме химического синтеза цитрата меди в работе рассматривается возможность получения его водных растворов электрохимическим способом, то есть получения растворов цитрата меди за счет анодного растворения чистой металлической меди в растворах лимонной кислоты.

Известно, что лимонная кислота ($C_6H_8O_7$) образует с Cu (II) различные комплексы в зависимости от pH среды. Анодное поведение меди в лимоннокислых растворах с pH = 3-4 изучали с помощью стандартных поляризационных исследований с применением импульсного потенциостата и термостатированной ячейки.

На рисунке 1 представлены потенциодинамические зависимости, снятые на медном электроде в разбавленных растворах лимонной кислоты, которые показывают, что медь активно растворяется с отдачей двух электронов и образованием комплексных анионов типа [Cu(H₂C₆H₅O₇)(HC₆H₅O₇)]⁻с K_н = 10⁻⁴.



Рисунок 1 – Анодные поляризационные зависимости, снятые на медном электроде (20 °C) в растворах с концентрацией лимонной кислоты (моль/дм³): 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,2.

Как видно из рисунка 1, с ростом концентрации лимонной кислоты скорость растворения меди увеличивается, а стационарный потенциал меди сдвигается в область отрицательных значений с 0,215 В до 0,125 В, что свидетельствует об уменьшении активности простых ионов меди (II) и образовании в растворе цитратных комплексов меди. Перегиб поляризационной кривой 3 (максимум) свидетельствует о том, что достигается предельная плотность тока, которая обусловлена солевой пассивацией медного анода.

Анодное растворение меди в указанных растворах в гальваностатическом режиме с оптимальной заданной плотностью тока от 1 до 10 мА/см² протекает стабильно с выходом по току близким к 100%. Количественное содержание меди в растворе легко контролировать по закону Фарадея, рассчитывая необходимое время проведения электролиза при заданной силе тока.

Готовые растворы цитрата меди можно использовать в качестве биологически активных препаратов с антибактериальным и противогрибковым эффектом.

Выводы:

1. Цитрат меди является биологически активным веществом и эффективным компонентом различных фармацевтических препаратов, медицинских растворов и пищевых добавок.

2. Получение цитрата меди на производстве возможно химическим и электрохимическим способом с использованием эффективных, экономически выгодных, ресурсосберегающих и экологически чистых технологий, основные принципы которых изложены в материалах данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Литвинова Т.Н.Биогенные элементы. Комплексные соединения: учеб. - метод. пособ. / Т.Н. Литвинова. – Ростов н/Д:Феникс, 2009. – 283 с.

2. Zhang G., Yang G. and Shi Ma J. Versatile framework solids constructed from divalent transition metals and citric acid: syntheses, crystal structures, and thermal behaviors // Crystal Growth & Design. – 2006. – Vol. 6, № 2. – P. 375-381.

3. Смирнова П.И. Синтез органических производных меди (II) /П.И. Смирнова, Д.Б. Соловьева // Юный ученый. – 2017. – № 1. – С. 88-92.

4. Халецкий А.М. Фармацевтическая химия. – Л.: Медицина, 1966. – 706 с.

5. Заявка № и 201706023 Україна, МПК⁷ – С01G 3/00, С07С 59/265. Спосіб одержання цитрату міді / Смірнова О.Л., Рутковська К.С. (Україна); заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № и 201706023; заявл. 15.06.2017.

УДК 544.6

Р.В. Якушин, доц., канд. техн. наук;
В.А. Колесников, проф., д-р техн. наук;
В.А. Бродский, ст. науч. сотр., канд. хим. наук;
А.В. Перфильева, ст. науч. сотр., канд. техн. наук;
И.Н. Соловьева, доц.
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ЭКСТРАГЕНТА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОКОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Изготовление печатных плат относится к наукоемким, высокотехнологичным производствам, где используются уникальные технологии и дорогостоящая техника. На сегодняшний день, потребность в изготовлении высококачественных сложноконструкционных печатных плат оправдывает использование технологий, в результате применения которых образуется большого количества трудноперерабатываемых отходов. Зачастую такие отходы сбрасываются в окружающую среду без обработки и выделения из них ценных компонентов или консервируются на производствах, что приводит к аккумулированию большого количества техногенных накоплений [1].

К подобным отходам следует отнести и медно-аммиачные растворы травления, а также промывочные растворы. Без операции травления изготовление печатных плат невозможно, поэтому эти растворы образуются на всех производствах, особенно там, где изготавливаются платы прецизионного качества. Поэтому количество техногенных растворов возрастает, что вызывает необходимость разработки путей их переработки. Одним из них является создание регенерационных схем, когда раствор травления используется многократно.

В этой связи, разработка комплекса научно-технологических и решений технических для создания технологий И опытнопромышленных образцов установок обеспечения химической производств электронной безопасности техники, снижения экологической нагрузки является актуальной задачей.

Одними из перспективных и экологически безопасных технологий являются плазменные процессы, широко применяемые в производстве печатных плат, среди которых необходимо выделить плазмохимическое осаждение, ионно-плазменное травление, очистку и активацию поверхностей, удаление остатков фоторезиста [2, 3].

Кроме того, плазменные процессы могут быть использованы и в системах обезвреживания стоков и побочных продуктов при производстве печатных плат.

В данной работе использован метод и разработанное авторами устройство обработки жидкости барьерным разрядом с целью проведения окислительной деструкции органических компонентов растворов – растворителя и экстрагента..

Барьерный разряд представляет собой вид низкотепературной плазмы, в которой могут существовать активныеокислители (пероксида водорода (H_2O_2), атомарного кислорода (O), гидроксилрадикала (HO), гидропероксид-радикала (HO_2), озона (O_3), а также O^{2-} и O^{-}). В результате контактирования разряда с поверхностью раствора имеет место окислительная деструкция органических веществ в растворе. Таким образом, исследуемый метод заключается в

возбуждении низкотемпературной плазмы непосредственно на границе газовой фазы вблизи поверхности раствора.

Эффективность оценивали по изменению показателя химического потребления кислорода (ХПК) с использованием анализатора жидкости «Эксперт-001».

Эксперимент проводился на лабораторной установке электроразрядной обработки воды производительностью 0,6 м³/ч с использованием реактора обработки жидкости барьерным разрядом и источником тока с характеристиками 6 кВ, 0,1 А, 45 кГц (рис. 1). Модельные растворы содержали органические соединения с карбонильными и карбоксильными функциональными группами, а также ароматические вещества.



Рисунок 1 – Реактор обработки жидкости барьерным разрядом

В результате проведения обработки барьерным разрядом модельных растворов показано, что каждый последующий цикл обработки влечет за собой снижение значения показателя ХПК растворов.

На рисунке 2 приведены значения показателя ХПК модельных растворов, содержащих органические соединения, после 10 циклов обработки электроразрядом. Так, для раствора фенола значение показателя ХПК снизилось с исходного 1200 мг О/л до 650мг 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.



Рисунок2 – Кинетическая зависимость изменения ХПК при окислении простейших алифатических альдегидов и карбоновых кислот электроразрядом

Экспериментально установлено, что при обработке модельных растворов ацетальдегида, формальдегида, уксусной и муравьиной кислот в реакторе искрового разряда показатель ХПК растворов снижается (ацетальдегид - на 83%, формальдегид - на 90%) и карбоновых кислот (уксусная кислота - на 94%, муравьиная кислота - 97%).

По результатам исследования можно заключить, что воздействие электроразряда на водные растворы органических веществ способствует интенсификации окислительно-восстановительных и массообменных процессов, приводящих к окислительной деструкции органических компонентов. Развитие данного направления в гальванотехнике и водоочистке не лишено перспектив, однако требует проведения тщательной оптимизации конструкции реактора и параметров энергопотребления.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014 – 2020 годы» в рамках Соглашения о предоставлении субсидии от 27.10.2015 № 14.577.21.0174, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57715X0174.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gaydukova, A.M. Purification of aqueous solutions to remove variable-valence metals with the use of ruthenium-titanium oxide electrodes / A.M. Gaydukova, V.A. Brodskiy, V.A. Kolesnikov // Russian Journal of Applied Chemistry. –2015. V.49. I.2. –P. 138–144.

2. Симонов, О. Технология плазменной очистки при микросборке // Электроника: наука, технология, бизнес. –2016. №3. –С. 148–152.

3. Терешкин В., Григорьева Л., Фантгоф Ж. Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат //Технологии в электронной промышленности. –2006. №1. –С. 40–43.

4. Kolesnikov, V.A., Yakushin, R.V., Babusenko, E.S., Brodsky, V.A., Chistolinov, A.V. Investigation of the inactivation of pathogenic microorganisms in water by the action of low-temperature plasma / V.A.Kolesnikov, R.V.Yakushin, E.S.Babusenko, V.A.Brodsky, A.V.Chistolinov // Hygieneand Sanitation. –2016. №95.I.6. –P. 588–592.

5. 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. N.8. –P. 1338–1342.

УДК 544.6

С.А. Новикова, канд. хим. наук; А.Б. Ярославцев, чл.-корр. РАН ИОНХ РАН, г. Москва

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ NASICON ДЛЯ ЛИТИЙ И НАТРИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Безопасность работы литий- и натрий- ионных аккумуляторов (ЛИА и НИА) является необходимым условием их эксплуатации, особенно в составе электродвигателей или крупногабаритных систем хранения энергии. В настоящее время коммерчески выпускаемые ЛИА содержат жидкие электролиты. Однако такие электролиты являются небезопасными из-за возможности внутреннего короткого замыкания в результате прорастания дендритов лития к положительному электроду, возможности воспламенения аккумулятора или утечки электролита. Использование твердых электролитов вместо жидких позволит повысить безопасность аккумуляторов. Среди твердых электролитов следует отметить керамические материалы на основе неорганических соединений. Преимуществом неорганической керамики является термостабильность, устойчивость к агрессивным средам и возможность модификации с целью увеличения проводимости за счет изо- и гетеровалентного замещения в каркасе без ухудшения механических свойств. Данная работа направлена на разработку подходов к получению керамики с высокими значениями ионной проводимости и низкими значениями электронной проводимости на основе неорганических соединений для использования в качестве твердого электролита в литий- и натрий-ионных аккумуляторах. Объектами исследования являлись фосфаты со структурой NASICON в литиевой и натриевой форме.

Один из наиболее проводящих составов среди описанных литиевых проводников со структурой NASICON - $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ [1]. При синтезе Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ твердофазным методом возникает проблема неполного встраивания Al³⁺ в кристаллическую решётку при x>0,5. Известные жидкофазные методики синтеза, основанные на использовании дорогостоящих и подверженных гидролизу алкоксидов германия и алюминия [3] или на растворении оксида германия в щавелевой кислоте, длительном по времени [4]. В связи с этим была разработана новая жидкофазная методика синтеза $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$, основанная на получении щелочных растворов оксида германия и исводорастворимых $Al(NO_3)_3*9H_2O_7$ солей пользовании LiNO₃. $(NH_4)_2HPO_4.$

Среди натриевых проводников перспективным является состав $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$, открытый Хонгом в 1976 году [2]. Получение $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$ осуществляли твердофазным синтезом из смеси Na_2CO_3 , $NH_4H_2PO_4$, ZrO_2 и SiO₂.

Наряду с этим получение $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$ проводили при гомогенизации исходных реагентов в растворе по методике, предложенной авторами [5].

Также была получена керамика на основе $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$ при использовании ZnO в качестве спекающей добавки. Содержание добавки варьировали от 0.25 до 3 масс.%.

Для получения пленочных электролитов на основе полученных материалов $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ или $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$ порошок соответствующего фосфата подвергали помолу в планетарной мельнице, смешивали с раствором ПВДФ и высушивали.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) практически однофазные образцы Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ (x=0-0,6)ромбоэдрической кристаллической структуры NASICON с незначительным количеством примесей оксида германия формируются при 850-900°С. Для состава Li_{1.65}Al_{0.65}Ge_{1.35}(PO₄)₃ наблюдается появление примеси фосфата алюминия, что может свидетельствовать о достижении предела встраивания Al³⁺ в кристаллическую структуру LiGe₂(PO₄)₃. При увеличении степени допирования происходит увеличение объёма элементарной ячейки, что связано с большим ионным радиусом Al³⁺ по сравнению с Ge⁴⁺ (0.535 Å и 0.530 Å соответственно).

Проводимость полученных образцов исследовали методом импедансной спектроскопии. Можно отметить, что увеличение температура спекания Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ с 850 до 900°С приводит к увеличению проводимости в ~2.5 раза. Наблюдаемый эффект связан с различием в плотности керамики, которая повышается при увеличении температуры спекания за счет улучшения контакта между частицами. Например, для Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ плотность керамики увеличивается с 62% до 88% при повышении температуры спекания с 800°С до 950°С. При этом для образца, спекаемого при 950°С значение проводимости оказалось меньше по сравнению с материалом, спекаемым при 900°С. Это обусловлено появлением непроводящих примесей.

Проводимость допированных образцов Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ (x=0.1-0.65) оказывается существенно выше по сравнению с LiGe₂(PO₄)₃ за счет формирования в структуре заряженных точечных дефектов. Максимальной проводимостью при 25°C характеризуется материал состава Li_{1.6}Al_{0.6}Ge_{1.4}(PO₄)₃, полученный после спекания синтезированного порошка при температуре 900°C (3.8×10^{-4} Cm/cm, плотность керамики 86%).

По данным РФА материалы Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄), отожженные при температурах \geq 1150°C, кристаллизуются в моноклинной модификации структуры NASICON. При этом материалы, полученные с помощью гомогенизации исходных реагентов в растворе являются однофазными, а с помощью твердофазного синтеза содержат 5-7 масс. % примеси ZrO₂. Увеличение температуры конечного отжига с 1150 до 1250 °C приводит к увеличению плотности керамики с 85 до 97%. Добавление спекающей добавки ZnO позволило получать плотную керамику при более низкой температуре. Максимальной проводимостью при 25°C характеризуется Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) материал, полученный растворным методом и спекаемый при температуре 1150°C с добавление 1 % ZnO (3.6×10^{-4} Om⁻¹*cm⁻¹,плотность керамики 97 %).

Таким образом, получены литиевые и натриевые проводники с общей проводимостью более 10^{-4} Ом⁻¹*см⁻¹, что является приемлемым значением для использования в качестве электролита, хотя и уступает проводимости наиболее часто используемых в ЛИА и НИА жидких электролитов (~ 10^{-2} См/см). Проблема низкой проводимости может быть частично решена за счет уменьшения толщины электролита. В случае керамики уменьшение толщины таблеток до величины менее 6-7 мм приводило к существенной ломкости электролита. Поэтому был опробован такой способ, как отливка пленок на основе синтезированных фосфатов с использованием ПВДФ в качестве связующего. Получены пленки толщиной ~250-350 мкм и проводимостью ~ 10^{-4} Ом⁻¹*см⁻¹. Оптимальное сочетание проводящих свойств, механической прочности и гибкости полученных пленок было получено при добавлении 15 масс. % ПВДФ.

Таблица 1 – эпачения проводимости эл	Сктролитов при 25 С.
Материал	□ _{общ} , Ом ⁻¹ *см ⁻¹
Li _{1.6} Al _{0.6} Ge _{1.4} (PO ₄) ₃ керамика	$3.8 imes 10^{-4}$
Li _{1.6} Al _{0.6} Ge _{1.4} (PO ₄) ₃ пленка (15% ПВДФ)	$2.9 imes 10^{-4}$
Na ₃ Zr ₂ (SiO ₄) ₂ (PO ₄)керамика	$3.6 imes 10^{-4}$
Na ₃ Zr ₂ (SiO ₄) ₂ (PO ₄) пленка (15 % ПВДФ)	$1.7 imes 10^{-4}$

Таблица 1 – Значения проводимости электролитов при 25°С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Москвы (проект № 15-38-70042).

ЛИТЕРАТУРА

1 Fergus J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithiumion batteries / J. Power Sources. 2010. 195. 4554 – 4569.

2 Hong H.Y.P. / Mater. Res. Bull. 1976. 11. 173–182.

3 Kotobuki M., Koishi M. / Ceramics International. 2015. 41. 8562 - 8567.

4 Kunshina G. B., Bocharova I. V., Lokshin E. P. / Inorganic Materials. 2016. 52. 279 –284.

5 Naqash S., Ma Q., Tietz F., Guillon O. / Solid State Ionics. 2017. 302. 83-91.

УДК 621.793

С.В. Ковалёв, доц., канд. хим. наук; А.А. Косолапов, асп.; О.Б. Гирин, проф., д-р техн. наук ГВУЗ УГХТУ, г. Днепр, Украина ВЛИЯНИЕ СЛАБОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ И СТРУКТУРУМЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Известны данные о влиянии сильного магнитного поля (индуктивностью 0,1-0,5 Т) на величину зерен и твердость медных электроосаждаемых покрытий [1,2]. Согласно данным [3,4], существенного изменения структуры и, соответственно, свойств медных электропокрытий можно добиться, применяя достаточно сильные магнитные поля (до 10 Т). Учитывая отрицательную нагрузку на окружающую среду при использовании сильных магнитных полей, представляло интерес исследовать возможность влияния очень слабых магнитных полей (величиной индуктивности менее 1 мТ) на процесс электроосаждения и структуру медных покрытий. Электроосаждение меди проводили в электролите состава (моль/л): $CuSO_4 \cdot 5H_2O - 0,8$ и $H_2SO_4 - 0,4$ при температуре 25°C и плотности тока 10 мA/см². Ячейку помещали, согласно способу [5], в постоянное магнитное поле с индуктивностью равной 0,4 мT.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА), полученные на платиновом электроде (рис. 1), показали, что при наложении слабого магнитного поля наблюдается снижение плотности тока процесса.



Рисунок 1 – ЦВА в растворе Cu²⁺ при скорости развёртки потенциала 50 мВ/с без использования магнитного поля (1) и в магнитном поле индуктивностью 0,4 мТ (2)

Как свидетельствует анализ SEM изображений поверхности медных электропокрытий (рис.2), при наложении магнитного поля резко изменятся морфология осажденных слоев. Так, покрытие, полученное в отсутствии магнитного поля (рис. 2а), отличается наличием более крупных зеренных агрегатов. Полученные же в магнитном поле покрытия (рис. 2б) характеризуются более мелкозернистой структурой, в пользу чего свидетельствует уширение рентгеновских максимумов (111) и (222) и значительное ослабление их интенсивности (рис.3).



Рисунок 2 – SEM изображения медных электропокрытий, полученных в отсутствии магнитного поля (а) и в магнитном поле индуктивностью 0,4 мT (б)



Рисунок 3 – Кривые распределения интенсивности в дифракционных рентгеновских максимумах {111} медных покрытий, электроосажденных в отсутствии магнитного поля (а) и в магнитном поле индуктивностью 0,4 мТ (б)

Таким образом, слабое магнитное поле, индуктивностью 0,4 мТ, созданное вокруг ячейки, в которой проводится электролиз, влияет на процесс электроосаждения и структуру образующихся медных покрытий. Применение магнитного поля, с низкой индуктивностью, является перспективным направлением электрохимической технологии, целью которого является улучшение свойств электропокрытий с исключением добавок поверхностно-активных веществ в электролиты, что сделает электрохимию более безопасной для окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fattahi A. Investigating the effect of magnetic field on pulse electrodeposition of magnetic and non-magnetic nanostructured metals / A. Fattahi, M.E. Bahrololoom // J. Surface & Coatings Technology. -2015. $-N_{2}$ 261. -P. 426–435.

2. Kristina Tschulik. Effects of well-defined magnetic field gradients on the electrodeposition of copper and bismuth / Kristina Tschulik, Jakub Adam Koza, Margitta Uhlemann, Annett Gebert, Ludwig Schultz // J. Electrochemistry Communications. – 2009. – Nº 11. – P. 2241–2244.

3. Горленко Н.П., Мокроусов М.Г. Движение электролита и выделение металла в условиях воздействия электрического и магнитного поля / Н.П. Горленко, М.Г. Мокроусов // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – № 6. – С. 81-84.

4. NoninskiV. C. Magnetic field effect on copper electrodeposition in the Tafel potential region / NoninskiV. C. // J. Electrochimica Acta. – 1997. – Vol. 42. –№ 2. –Pp. 251-254.

5. Заявка № а 2016 11847 Україна, МПК (06.2016) С25D 3/00, С25D 5/00, С25D 7/00. Спосіб електрохімічного одержання покриттів в магнітному полі [Текст] / Ковальов С. В., Гірін О. Б., Косолапов А. О. (Україна); заявник та патентовласник держ. вищ. навч. заклад «Укр. держ. хім.-технол. ун-т». – № а 2016 11847; заявл. 23.11.16.

УДК 544.6

С.Г. Дерибо, доц. канд. техн. наук; В.М. Артеменко, доц. канд. техн. наук; М.Д. Бондаренко; Т.С. Бохан; К.О. Савченко НТУ «ХПИ», Харьков

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕРЕБРА И ЕГО ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Введение. Электрохимическое полирование довольно широко используется для финишной обработки серебряных гальванических покрытий, а также изделий из серебра и его сплавов.

Перечень применяемых для этих целей электролитов невелик и ограничивается растворами, в состав которых входят лиганды, образующие с серебром цианидные, сульфитные, аммиачные, роданидные и другие прочные комплексные соединения [1-4].

Проведенный анализ показал, что наиболее перспективными для финишной обработки серебра и его сплавов являются растворы на основе роданида калия (KCNS).

Цель проведенных исследований состояла в оптимизации содержания роданда калия в растворе и режима анодной обработки, обеспечивающих высокое качество полированной поверхности как серебра, так и его ювелирного сплава СрМ925.

Результаты эксперимента и их обсуждение. На первом этапе проводилось изучение влияния концентрации KCNS (1, 2, 4, 6, 8 моль/дм³) путем анализа анодных вольтамперных характеристик, полученных на серебре и на ювелирном сплаве.

Как видно из рис. 1 и рис. 2. анодные поляризационные кривые как для серебра, так и для сплава CpM925 при всех исследованных концентрациях KCNS имеют классическую форму, которая отражает переход от активного растворения металла (в диапазоне потенциалов от -0,1B до +0,45B) до активно-пассивного состояния (в диапазоне потенциалов от +0,5B до +1,2B). Следует отметить, что снижение плот-

ности тока по сравнению с пиковым значением для концентраций KCNS от 4 моль/дм³ до 8 моль/дм³ невелико, что свидетельствует о достаточно высокой скорости растворения металла в данной области потенциалов. При более низких концентрациях лиганда имеет место значительный спад тока вплоть до перехода анода в пассивное состояние.

Концентрация лигинда существенно влияет на значение плотности тока как в области активного растворения металла, так и в области активно-пассивного состояния анода: с увеличением концентрации KCNS растет высота пика на поляризационных кривых и соответственно, скорость анодного растворения металла (рис.1 и рис.2).



Рисунок 1 – Анодные поляризационные кривые серебра в растворе KCNS: 1 – 1 моль/дм³; 2 – 2 моль/дм³; 3 – 4 моль/дм³; 4 – 6 моль/дм³; 5 – 8 моль/дм³.



Рисунок 2 – Анодные поляризационные кривые сплава СрМ925 в растворе KCNS:1 – 1 моль/дм³; 2 – 2 моль/дм³; 3 – 4 моль/дм³; 4 – 6 моль/дм³; 5 – 8 моль/дм³.

В области активного растворениясеребра и сплавапроисходит образование комплексов серебра с разными координационными числами $[Ag(CNS)_2]^-$, $[Ag(CNS)_3]^{2-}$ и $[Ag(CNS)_4]^{3-}$, причем основной вклад вносят ионы $[Ag(CNS)_4]^{3-}$ ($K_{\rm H}$ =8,32·10⁻¹¹) [4].

При сдвиге потенциала анода в положительную сторону скорость анодного растворения серебра снижается из-за образования на поверхности анода пассивной солевой пленки, блокирующей растворение анода.Как и в других комплексных электролитах, причиной пассивации является формирование на аноде труднорастворимой соли AgCNS согласно реакции:

$$Ag + CNS^{-} \rightarrow AgCNS + e$$

Образование солевой пленки AgCNS приводит к переходу анода от активного состояния в активно-пассивное, и, как следствие, к снижению анодной плотности тока.

В области активно-пассивного состояния в результате взаимодействия AgCNSuCNS⁻происходит образование растворимых комплексных соединений серебра с роданид-ионами, приводящее к частичному растворению солевой пленки и депассивации анода. В этой области потениалов растворение серебра протекает с умеренной скоростью, обусловленной непрерывным образованием и растворением пассивной пленки. Именно этот процесс и обусловливает получение гладкой блестящей поверхности металла, то есть его электрохимическое полирование.

Образование и растворение пленки в данной области потенциалов лимитируется скоростью доставки к аноду роданид-ионов (диффузионный контроль процесса). Таким образом, процесс полирования серебра включает адсорбцию на поверхности анода роданид-ионов (CNS_s^-), ионизацию серебра, формирование пленки труднорастворимого соединения AgCNS_s, дальнейшее присоединение групп лиганда с образование растворимых комплексных ионов с координационными числами 2, 3, 4 и отвод их вглубь раствора:

 $CNS_{L}^{-} \rightarrow CNS_{S}^{-}$ $Ag + CNS_{S}^{-} \rightarrow AgCNS_{S} \downarrow + e$ $AgCNS_{S} \downarrow + CNS_{L}^{-} \rightarrow Ag(CNS)_{2}_{L}$ $Ag(CNS)_{2}_{L} + CNS_{L}^{-} \rightarrow Ag(CNS)_{3}^{2}_{L}$ $Ag(CNS)_{3}^{2}_{L} + CNS_{L}^{-} \rightarrow Ag(CNS)_{4}^{3}_{L}$

На рис.3 представлены зависимости пиковых плотностей тока растворения серебра и сплава от концентрации KCNS в электролите. Характерной особенностью этих зависимостей является наличие на них двух линейных участков: 1-й – со значительным углом наклона в интервале концентраций роданида калия 1–4 моль/дм³ и 2-й (практически горизонтальный) отражает пиковые плотности токов в области концентраций КСNS 4–8 моль/дм³.





В области концентраций KCNS от 1 до 4 моль/дм³ наблюдается резкое увеличение пиковых значений плотности тока, что свидетельствует об ускорении анодного процесса. Дальнейший рост концентрации лиганда в электролите существенного влияния на скорость растворения как серебра, так и сплава СрМ925 не оказывает.

Полученные данные позволили обосновать выбор оптимальной концентрации роданида калия – 4 моль/дм³ – для проведения процесса анодного растворения серебра и сплава в режиме электрополирования.

Визуальный осмотр образцов подтверждает данные графоаналитической обработки полученных результатов. Поверхность образцов после анодной обработки в растворах с концентрацией роданида калия 1–2 моль/дм³ покрыта матовой серой пассивной пленкой. Серебро, обработанное в электролите с концентрацией КСNS 4–6 моль/дм³, имеет светлую блестящую поверхность.

Кроме концентрации роданида калия на качество обрабатываемой поверхности существенное влияние оказывает режим электролиза, обеспечивающий протекание анодного процесса в активнопассивной области потенциалов. Полирование поверхности и серебра, и сплава CpM925 достигается как в стационарном, так и в импульсном режимах, однако в последнем случае качество полирования значительно выше. Использование коротких импульсов, рекомендованное в [3], не дало положительных результатов, так как для формирования пассивирующей пленки нужно определенное время. Варьирование импульсного режима в широких пределах позволило установить, что оптимальный эффект достигается при длительности импульса 0,5–1 с и скважности 8–10, что хорошо согласуется с результатами других авторов [4].

Выводы. Процесс электрополирования изделий из серебра и сплава CpM925 рекомендуется вести в растворе, содержащем 4 моль/дм³ KCNS при импульсном режиме с амплитудой импульса 0,6–0,8 A/cm², длительностью импульса 0,2–2,0 с и скважностью 8–10. Время анодной обработки составляет 1–2 мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бек Р.Ю., Шураева Л.И., Жеребилов А.Ф., Захарова Н.М. О механизме электрохимического растворения серебра в цианистых растворах. – Электрохимия. 1996. Т.32. №7. с. 903–905.

2. Галанин С.И., Гришина Е.П., Иванова О.А. Осциллографические исследования процесса электрохимического полирования сплава серебра СрМ 925 импульсным током в тиосульфатном электролите.– В сб.: Современные электрохимические технологии в машиностроении. Иваново: ИГХТУ. 2003. С. 25.

3. Юзикис Л.А., Янкаускас Т.Ю. и др. Электрохимическое полирование серебра в аммиачно-нитратном электролите // Журнал прикладной химии. 1979. т. 52. № 7. с. 1659–1661.

4. Бек Р.Ю., Паутов В.Н., Лифшиц А.С. Изучение процесса разряда ионов серебра из роданистых электролитов. Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1972. Вып.1 №2. С. 22–25

УДК 541.18

¹Кропотов С.Ю., ^{1.2}Герасимова Т.В., ^{1.2}Агафонов А.В. ¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия ²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия kropotov-s-u@yandex.ru

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI), ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ГИБКИХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ УСТРОЙСТВ

Электрохромные (ЕС) материалы могут обратимо изменять свои оптические свойства (коэффициент отражения, коэффициент пропускания и поглощение) при приложении напряжения. В последние годы электрохромные устройства (ECD), изготовленные из этих материалов, привлекли огромное внимание благодаря их потенциальному применению, в качествесмарт-стекол, оптических дисплеев и зеркал заднего вида. По сравнению с жесткими ECD, изготовленных с использованием стеклянных подложек, гибкие электрохромные устройства стали очень востребованы, поскольку такие устройства могли бы снизить издержки производства. Однако разработка и практическое применение гибких ECD серьезно ограничены технологиями изготовления. Традиционные методы изготовления гибких электрохромных пленок - магнетронное напыление, химическое осаждение из паровой фазы, электроосаждение и литография, обычно требуют дорогостоящего оборудования, строгих условий эксперимента и нескольких этапов обработки. К недостаткам электрохромных покрытий на гибких субстратах относится то, что они могут трескаться и отслаиваться от подложки после повторного изгиба или деформации из-за плохой адгезии между материалами и гибкой подложкой.

Целью работы являлась разработка получения покрытия из электрохромного оксида вольфрама (VI), приготовленного по зольгель методике на гибкой электропроводной подложке.

Водный золь WO₃ получали из Na₂WO₄·2H₂O и HCl. К водному раствору Na₂WO₄ (0,48 моль дм⁻³, 90 мл) по каплям при энергичном перемешивании добавляли соляную кислоту (7,0 моль дм⁻³, 9,5 мл). Полученный прозрачный золь диализовали в молекулярно-пористой диализной трубке в 1 л воды. Диализ продолжали в течение 8 ч, меняя воду каждый час, чтобы удалить ион хлора из раствора.

Состав получаемых образцов WO₃ был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методом низкотемпературной адсорбциидесорбции азота охарактеризована пористость формируемых материалов, обладающих мезопористой структурой.

УДК 621.793

Т.В. Герасимова, А.С. Краев, А.В. Агафонов Институт химии растворов РАН, 153045 г. Иваново, ул. Академическая, д. 1, Россия t_v_gerasimova@mail.ru ЕТАЛЛ-ОКСИЛНЫХ ПЛЕНОК

СИНТЕЗ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОЛИМЕРНЫХ ПОДЛОЖКАХ

На сегодняшний день выявление закономерностей взаимного влияния спектральных и диэлектрических характеристик тонких метал-оксидных пленок на спектральные и диэлектрические свойства гетероструктур, полученных комбинацией пленок с различным типом проводимости и оптическими характеристиками, является целью многих фундаментальных исследований.

Целью данной работы являлось создание оптически активных электропроводных покрытий с использованием наногетероструктур из серебряных нанопроволок и пленок диоксида титана на гибкой прозрачной подложке из полиэтилентерефталата, а также проведение сопоставительного анализа влияния сочетания изотропных и анизотропных серебряных наполнителей пленок на их оптические и диэлектрические свойства.

В ходе выполнения работы были разработаны и оптимизированы условия полиольного синтеза серебряных нанопроволок в качестве наполнителей наногетероструктур TiO₂/Ag и TiO₂/Ag/TiO₂ на гибкой полиэтилентерефталатной подложке и изучены их диэлектрические и оптические свойства. Серебряные нанопроволоки также были получены с применением микроволнового нагрева (на частоте 2,45 Ггц). В процессе микроволнового синтеза создаются условия благоприятные условия для быстрого синтеза кристаллических продуктов (в течение нескольких минут). Выявлено влияние сочетания послойного введения в структуру пленок наногетероструктур TiO₂/Ag и TiO₂/Ag/TiO₂ наночастиц серебра анизотропной структуры и в виде нанопроволок на оптические и диэлектрические свойства материалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 15-43-03148 р_центр_а – «Низкотемпературный золь-гель синтез металл-оксидных пленок на полимерных подложках».

УДК 544.6

¹<u>Ха Тхи Хонг Иен</u>,^{1,2}Герасимова Т.В., ^{1,2}Агафонов А.В. ¹Ивановский государственный химико-технологический университет ²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия Hongyen91293@gmail.com

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА

В последнее время разработка и изготовление наноструктур на основе диоксида титана благодаря их уникальности и привлекательных свойств в оптике, электронике, фотохимии и биологии, привлекают внимание исследователей. Одним из интересных способов увеличения фото - и электроактивности активности за счет достижения эффективного разделения заряда было бы внедрение ионов никеля в структуру наностержней TiO₂.

Целью данной работы являлась разработка простого и эффективного способа синтеза наностержней на основе диоксида титана, модифицированных наночастицами гидроксида никеля. В основе идеи получения таких структур лежит явление кристаллизации наностержней гликолята титана при полиольном синтезе. Интенсификация полиольного синтеза проводилось с использованием микроволнового нагрева в однополосном режиме 2,45 ГГц. Микроволновый нагрев водной суспензии гликолятных стрежней в присутствии прекурсора гидроксида никеля позволяет получать наностержни оксида титана, модифицированные гидроксидом никеля, в течение нескольких минут. Мы сообщаем здесь об удельной площади поверхности, общей пористости и распределении пор, размерах зерен. Полученные наностержни диоксида титана, модифицированные ионами никеля, охарактеризованы методами РФА, термоанализа, сканирующей электронной микроскопии, динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, циклической вольтамперометрии.

621.793

Н.Е. Акулич, асп.; К.Ю. Мурашко студ.; И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук; Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук; БГТУ, г. Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ХИМИЧЕСКИ ПАССИВИРОВАННЫХ В РАСТВОРЕ МОЛИБДАТА НАТРИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

С целью замены растворов пассивации на основе хрома (VI) в работе изучен процесс химической пассивации гальванических цинковых покрытий в растворе молибдата натрия.

Кроме повышения коррозионной устойчивости цинковых поверхностей конверсионные покрытия на основе соединений молибдена имеют хорошую адгезию для последующих поверхностных защитных покрытий (краски или полимеры) [1, 2].

Образцы из конструкционной углеродистой качественной стали 08кп (0,05–0,12% С) покрывались гальваническим цинковым покрытием толщиной 9 мкм из аммонийно-хлоридного электролита. Образцы имели рабочую площадь поверхности 0,08 дм².

Химическую пассивацию цинковых покрытий в растворе молибдата натрия с концентрацией 0,5 М проводили при температуре раствора 20 °C и времени 2 и 5 мин. Кислотность раствора доводили до значения pH 3 введением ортофосфорной кислоты.

Полученные конверсионные покрытия являются кристалллическими без микротрещин (рис 1). Пассивация в течение 5 мин приводит к получению более равномерного по структуре конверсионного покрытия.



Рисунок 1 – СЭМ-микрофотографии цинкового (а) и пассированных цинковых покрытий в растворе молибдата натрия в течение 2 мин (б) и 5 мин (в)

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что содержание молибдена в конверсионном покрытии находится в пределах 1,03-2,03%, фосфора 1-2%, кислорода 1,76-3,54%, остальное цинк.

На рисунке 2 представлены поляризационные кривые, отражающие поведение электродов с цинковым и пассивированными цинковыми покрытиями в растворе молибдата натрия в 3 % растворе NaCl. С увеличением времени обработки в растворе пассивации бестоковый потенциал образцов с пассивированными покрытиями смещается в электроположительную сторону на 60–180 мВ по сравнению с потенциалом цинкового покртия. Сдвиг потенциала в область более положительных значений свидетельствует о более высокой коррозионной стойкости пассивированного цинкового покрытия по сравнению с цинковым [3, 4].



Рисунок 2 – Поляризационные кривые в 3 % растворе NaClцинкового (1) и пассивированных в течение 2 мин (2) и 5 мин (3) цинковых покрытий.

Ток коррозии пассивированного цинкового покрытия при пассивации в растворе молибдата натрия в течение 2 мин снижается в 2,8 раза, а при 5 мин – в 6,8 раза.

Определение энергии активации анодного процесса растворения цинкового и пассивированных цинковых покрытий проводили температурно-кинетическим методом (рис. 3) [5]. Значения эффективной энергии активации анодного растворения цинкового покрытия и пассивированного покрытия при 2 мин в 3 % NaCl, лежащие во всем интервале перенапряжений, указывают на замедленную электрохимическую стадию растворения цинка [5]. В области перенапряжений 75– 125 мВ эффективная энергия активации цинкового покрытия, пассивированного при 5 мин, находится в пре-делах 18–20 кДж/моль, что характерно для диффузионной кинетики с замедлением стадии отвода катионов цинка от поверхности.



Рисунок 3 – Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса растворения цинкового (1) и пассивированных в течение 2 мин (2) и 5 мин (3) цинковых покрытий 3 % растворе NaCl.

Таким образом, молибденовая пассивация цинковых покрытий при 20 °C и концентрации 0,5 моль/дм³ Na₂MoO₄ обеспечивает высокие коррозионные свойства конверсионных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cho K. W., Rao V. S., Kwon H. Microstructure and Electrochemical Characterization of Trivalent Chromium Based Conversion Coating on Zinc // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52, № 13. P. 4449–4456.

2. Tomachuk C., Sarli A., Elsner C. Anti-Corrosion Performance of Cr+6-Free Passivating Layers Applied on electrogalvanized steel // Mat. Sci. and Appl. 2010. Vol. 1, № 4. P. 202–209.

3. Harvey J. Flitt, D. Paul Schweinsberg Synthesis, matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated nearneutral NaCl solutions // Corrosion Science 52 (2010) 1905–1914. 4. Akulich N. E., Zharskii I. M., Ivanova N. P. A Study of Conversion Coatings on Vanadium/Galvanic Zinc // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces 53 (2017) 503–510.

5. Жарский, И.М. Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум / И.М. Жарский, Н.Л. Смоляг, А.А. Черник. – Минск: БГТУ, 2011. – с. 101–104.

УДК 544.6

В.Н. Чувильдеев⁽¹⁾, В.И. Копылов^(1, 2), А.В. Нохрин⁽¹⁾, П.В. Тряев⁽³⁾, Н.А. Козлова⁽¹⁾, Н.Ю. Табачкова⁽⁴⁾, А.С. Михайлов⁽³⁾, А.В. Ершова⁽³⁾ ⁽¹⁾ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, Россия ⁽²⁾ Физико-технический институт НАН Беларуси, 220141, Беларусь, г. Минск ⁽³⁾ АО «ОКБМ Африкантов», 603074, г. Нижний Новгород, Россия ⁽⁴⁾ НИТУ «МИСИС», 119049, г. Москва, Россия

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА

Целью работы является поиск путей формирования в титановых сплавах однородной термически стабильной субмикрокристаллической (СМК) структуры с одновременно повышенной прочностью и коррозионной стойкостью, а также исследование влияния равноканального углового прессования (РКУП) на коррозионные свойства промышленного псевдо-а титанового сплава ПТ-3В (Ti-4Al-2V).

СМК структура в сплаве ПТЗВ была сформирована методом РКУП при скорости 0.4 мм/с и температуре 450-475 °С. Средний размер зерна после N=4 циклов РКУП составляет 0.5 мкм. (В состоянии до РКУП – 25-30 мкм). Микротвердость СМК сплава составляет 3.1-3.3 ГПа и превосходит микротвердость сплава в исходном крупнокристаллическом состоянии (2.7 ГПа).

Электронно-микроскопические исследования показывают, что в структуре крупнокристаллического титанового сплава наблюдается два типа областей, отличающихся существенно различным размером зерна (см. рис. 1а).



Рисунок 1 – Микроструктура крупнозернистого сплава ПТЗВ (а) и различные участки поверхности образцов после испытаний на горячую солевую межкристаллитную коррозию (b).

Обобщение результатов испытаний на горячую солевую коррозию в смеси солей NaCl:КВг при температуре 250 °C в течение 500 ч показывает, что в структуре крупнокристаллического сплава ПТЗВ наблюдается два типа коррозионных дефектов (рис. 1). Более протяженные дефекты МКК первого типа наблюдаются преимущественно в областях структуры, средний размер зерна в которых (до 50-100 μ m) намного превышает средний размер зерна основной мелкозернистой матрицы («Зона I» на рис. 1а). Их глубина может достигать L_{cor(1)}~500-700 μ m («тип I») (см. рис.1b, 2a). Объемная доля таких дефектов МКК не превышает 5%. (На рис.2а дефекты МКК первого типа отмечены стрелочками).

Более короткие дефекты МКК второго типа наблюдаются в мелкозернистых («зона II») областях структуры сплава (см. рис. 1b). Их ширина мала, а среднее расстояние между ними составляет ~5-10 μ m (рис. 2b). Глубина дефектов данного типа не превышает, как правило, L_{cor(2)} ~100-150 μ m. Отметим также, что зачастую область материала с дефектами МКК второго типа «ограничена» дефектами МКК первого типа (см. рис.2а - дефекты отмечены стрелками).

Энергодисперсионный анализ показывает наличие в структуре крупнокристаллического сплава ПТЗВ двух типов границ зерен. Первый тип - это границы зерен, которые мы назвали «чистыми». Таких границ зерен абсолютное большинство. Средняя локальная концентрация алюминия в таких границах зерен составляет 3.8±0.9 wt.% и средняя локальная концентрация ванадия – 1.9±0.2 wt.%, что мало отличается от концентрации этих элементов в объеме материала:

средняя локальная концентрация алюминия в зернах составляет 3.6±0.9 wt.%, и локальная концентрация ванадия ~1.4±0.2 wt.%.



Рисунок 2 - Различные типы дефектов МКК в крупнозернистом титановом сплаве ПТЗВ после испытаний на горячую солевую межкристаллитную коррозию: а - характерный вид дефектов МКК первого типа, b - характерный вид дефектов МКК второго типа.

Второй тип границ - это границы зерен, локальная концентрация ванадия в которых может достигать 10 wt.% (рис. 3). Встречаются также единичные границы, локальная концентрация ванадия в которых достигает 16-18 wt.%, а концентрация алюминия - менее 1 wt.%. Средняя величина концентрации алюминия в кристаллической решетке вблизи таких границ составляет ~4 wt.%, а концентрация ванадия – ~1.6 wt.%. Отметим, что число таких границ невелико (менее 5%) и близко к объемной доле дефектов МКК первого типа, имеющих большую (по сравнению с дефектами второго типа) глубину.



Рисунок 3 – Результаты энергодисперсионного анализа границ зерен в крупнозернистом (а) и СМК (б) сплаве ПТЗВ

Границы зерен в СМК сплаве чистые, присутствия избыточной концентрации ванадия, аналогичной наблюдавшейся в крупнокристаллическом сплаве, не обнаружено (рис.3b). Средняя концентрация ванадия на границах зерен УМЗ сплава составляет 1.9±0.3 wt.%, в решетке - 1.5±0.3 wt.%.

В СМК сплаве ПТЗВ коррозия также преимущественно развивается по границам зерен. Однако, глубина прокорродировавшего слоя в СМК сплаве не превышает ~100-150 µm. Таким образом, формирование СМК структуры приводит к повышению стойкости сплава ПТЗВ к горячей солевой коррозии.

В соответствии с теорией электрохимической коррозии, склонность сплавов к МКК определяется мощностью микрогальванических пар «граница зерна – кристаллическая решетка». В сплаве ПТЗВ для большинства «чистых» границ зерен разница концентраций между границами зерен и кристаллической решеткой ΔC_{Al} и ΔC_V составляет ~0.4 at.%, что незначительно превышает величину среднеквадратичного отклонения (~0.2 at.%). В случае же границ зерен «обогащенных» ванадием, разница концентраций ΔC_{Al} и ΔC_V составляют ~5.6 at.% и ~12.9 at.%, соответственно. Это означает, что «обогащенные» ванадием границы могут образовывать микрогальванические пары и стать «путями ускоренного распространения» МКК в титановом сплаве ПТЗВ.

Во время РКУП, проходящего при повышенных температурах, наряду с формированием новых границ зерен, осуществляется диффузионное перераспределение атомов легирующих элементов от «старых» границ к «новым». Алюминий и ванадий, концентрация которых на исходных границах велика, «выравнивая концентрацию» диффундируют по границам на сформированные в процессе РКУП «чистые» границы зерен - в УМЗ сплаве разница концентрации алюминия и ванадия между кристаллической решеткой и границей зерна составляет $\Delta C_V \sim 0.35$ -0.40 at.%, что незначительно превышает величину среднеквадратичного отклонения (~0.2 at.%).

Таким образом, обобщая результаты проведенных исследований следует отметить, что существенное влияние на склонность титановых сплавов к горячей солевой коррозии оказывает не только средний размер зерна, но и структурно-фазовое состояние границ зерен.

Работа выполнена при поддержке со стороны РНФ (грант №16-13-00066).

М. А. Белоцерковский, доц., д-р техн. наук; А. В. Сосновский, канд. техн. наук; А.С. Прядко; В. С. Александрова ОИМ НАН Беларуси, г. Минск

ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКОПЛОТНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ С ПСЕВДОСПЛАВНОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ ГИПЕРЗВУКОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ

Введение

Одним из перспективных видов композиционных покрытий являются покрытия с псевдосплавной структурой, состоящие из материалов, которые не образуют твердых растворов и соединений в жидком и твердом состоянии (отличаются температурой плавления, не сплавляются между собой). Благодаря отсутствию взаимодействия этих материалов в значительной области концентраций и температур псевдосплавные покрытия сочетают в себе свойства каждого из компонентов. В процессе нанесения многокомпонентного покрытия частицы каждого из наносимых металлов сохраняются в слое индивидуально, ХОТЯ при металлизации они И находились В расплавленном Материалы состоянии. типа псевдосплавов характеризуются рядом важных свойств – сочетанием высоких значений температуры плавления и испарения с механической прочностью, твердостью, демпфирующей способностью, износостойкостью, способностью к самосмазыванию в условиях сухого трения, а также высоким уровнем электро- и теплопроводности [1]. Требуемые свойства псевдосплавов получают путем изменения соотношения компонентов. На свойства псевдосплавов существенно влияют способы их изготовления: жидкофазное, твердофазное спекание, а также пропитка.

Наиболее простым и эффективным методом формирования псевдосплавных покрытий является электродуговая металлизация, при которой происходит распыление двух проволок из разнородных металлов и последующая эвакуация расплава струёй сжатого воздуха. Однако данный способ обладает рядом недостатков, такими, как низкая плотность и высокое о получаемого покрытия, что снижает его триботехнические свойства и коррозионную стойкое.

Технология гиперзвуковой металлизации

Проведенные ранее исследования [2] показали, что одним из перспективных методов повышения плотности поверхностных слоев, гиперзвуковая сплавами является металлизация на основе хромсодержащих сталей. Отличительной особенностью процесса гиперзвуковой металлизации является использование в аппаратах малогабаритной высокоэффективной камеры сгорания пропаноформирующей распыляющую расплавленный воздушной смеси, материал проволок струю, которая имеет на выходе скорость 1300-1500 м/с при температуре около 2200 К. (рис. 1) Размер распыленных частиц при такой схеме распыления составляет не более 15 мкм, а их скорость - до 500 м/с., что обеспечивает возможность формирования высокоплотных покрытий с прочностью сцепления на отрыв более 50 МПа и пористостью порядка 1 - 4%.



Рисунок 1 – Схема распылительной головки металлизатора установки гиперзвуковой металлизации

Целью данной работы являлось исследование свойств псевдосплавных покрытий из цинка и алюминия, полученных методом гиперзвуковой металлизации (ГМ) и электродуговой металлизации (ЭДМ).

Сравнительные исследования покрытий полученных гиперзвуковой металлизацией и электродуговой металлизацией

Для нанесения покрытий был разработан технологический процесс, включающий предварительную подготовку поверхности дробеструйной обработкой и последующее напыление покрытия. Были определены технологические режимы ГМ. Покрытие толщиной 0,5 мм наносилось на образцы из низкоуглеродистой стали при давлении воздуха 4 атм., давление пропана 4 атм., напряжение дуги 27 В, сила тока 150А, дистанция напыления 50 - 150 мм. Нанесение покрытия методом ЭДМ проводили при тех же значениях дистанции. В напряжения, силы тока и качестве материала использовали алюминиевую проволоку АД1 на положительном потенциале и цинковую проволоку Ц1 на отрицательном потенциале.

Исследование влияния толщины покрытия на величину его открытой пористости на примере образцов с псевдосплавным покрытием показало, что при ГМ открытая пористость покрытий заметно снижается, особенно в области малых толщин (менее ~ 0,1 мм) по сравнению с ЭДМ (рисунок 2).

Анализ профилограмм показывает уменьшение степени шероховатости поверхности покрытия, полученного по методу ГМ. Средняя высота микровыступов поверхности псевдосплавного покрытия толщиной t = 0,1 мм, нанесенного ГМ на дистанции 120 мм на шлифованную поверхность подложки составляет 5–10 мкм, в то время как в традиционном методе ЭДМ эта величина достигает 30–50 мкм и более.



Рисунок 2 – Влияние толщины псевдосплавного покрытия из алюминия и цинка на его открытую пористость при различных способах напыления и дистанции напыления *L_n*.

Снижение степени шероховатости покрытия при ГМ связано с уменьшением среднего размера частиц и, очевидно, является основной причиной меньших значений открытой пористости слоя в области малых толщин из-за снижения поверхностной составляющей обусловленной шероховатостью поверхности.

Анализируя рисунок 2 видно, что ГМ покрытие обладает более низкой пористостью, по сравнению с ЭДМ. Столь существенное снижение открытой пористости покрытия, нанесенного ΓМ (например, при толщине покрытия t = 0.05 мм открытая пористость сравниваемых способов различается почти на порядок), для неизбежно собой влечет за еще большее различие В газопроницаемости. В случае распыления проволочных электродов ЭДМ снижение толщины покрытия менее 0,1 мм ведет к быстрому увеличению газопроницаемости. То же самое происходит и в случае ГМ, но начиная с толщины слоя 0,05 мм.

Резкий рост газопроницаемости видимо объясняется появлением сквозной пористости и увеличением среднего гидравлического радиуса пор.

Таким образом, газопроницаемость псевдосплавного покрытия из алюминия и цинка толщиной более 0,1 мм, напыленного по методу ГМ, на 2-3 порядка меньше, чем при распылении холодным сжатым воздухом, а при толщинах слоя 0,05–0.1 мм разность достигает 4-5 порядков.

Так же было установлено, что прочность сцепления покрытий, наносимых ГМ при оптимальной технологии в 2–2,5 раза выше по сравнению с ЭДМ. Это можно объяснить меньшей дисперсностью распыляемых частиц и большей их скоростью полёта.

При ГМ прочность сцепления достаточно велика даже в случае напыления на шлифованную поверхность подложки, что в немалой степени является следствием снижения уровня остаточных напряжений при нанесении покрытия.

Заключение

Анализируя проведенные исследования, можно сделать вывод, что псевдосплавные покрытия, полученные методом ГМ, обладают рядом преимуществ по сравнению ЭДМ. Прежде всего, это более низкая шероховатость покрытия (в 3 – 4 раза), меньшая газопроницаемость (2-3 порядка), 5 – 10 раз меньшая пористость и в 2 – 2,5 раза выше прочность сцепления с подложкой.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что напылением покрытия из псевдосплава цинк - алюминий методом ГМ

можно значительно повысить коррозионную стойкость, а также триботехнические свойства по сравнению с ЭДМ покрытиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия неорганических материалов. — Киев: Укр. сов. энцикл., 1977. — Т. 2. — 813 с.

2. Белоцерковский М.А., Сосновский А.В., Григорчик А.Н., Прядко А.С., Черепко А.Е. перспективы замены гальванического хромирования гиперзвуковой металлизацией. Международная научнотехническая конференция «Инновации в машиностроении-2014», 2–3 октября 2014 г. Минск, Беларусь: сборник научных трудов «Актуальные вопросы машиностроения» - Минск, 2014. С. 324 – 328.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>И.В. Войтов</i> Вклад научных исследований БГТУ в развитие электорохимических технологий
<i>M. Zheludkevich</i> Active protective multi-functional coatings based on "smart" nanocontainers
<i>A. Taleb</i> New scientific and nanotechnological opportunities of nanomaterials in the field of electrochemistry
<i>С.А. Кузнецов</i> Электрохимические технологии для создания новых композиционных материалов в солевых расплавах
<i>Д.В. Агафонов, А.В. Бобыль, В.Г. Малышкин, Е.И. Теруков</i> Проблема буферной батареи для возобновляемыхисточников энергии (ВИЭ) 18
В.Ю. Турыгин, В.В. Стрельцов НПО «Процесс»: от подготовки техзадания, проектирования – изготовления и комплектации линий до монтажа и выпуска деталей
В.С. Безбородов, С.Г. Михалёнок, Н.М. Кузьменок, А.С. Орёл, А.А. Черник, В.В. Жилинский, И.М. Жарский, В.И. Лапаник Перспективы созданияновых материалов и структур на основе самоорганизующихся химических систем
<i>А.В. Кузьмин, В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.Ю. Строева</i> Протонпроводящие оксиды: физико-химические свойства и перспективы применения
В.С. Долматов, С.А. Кузнецов Электрохимический синтез покрытий и кристаллов карбидов тугоплавких металлов на углеродном волокне
В.И. Парфенюк, С.М. Кузьмин, М.В. Тесакова, С.А. Чуловская Электроосажденные полимерные пленки на основе замещеных тетрафенилпорфинов
<i>Т.Н. Воробьева, О.Н. Врублевская, М.Г. Галуза, С.А. Васюхнов</i> Электрохимический синтез сплава Sn-Cu эвтектического состава в аммиачно-пирофосфатном электролите
<i>Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов</i> Электроосаждение сплавов олово-никель из оксалатно-аммонийных электролитов41
<i>А.А. Хмыль, А.Н. Купо</i> Влияние длины волны активирующего лазерного излучения на процессы электрохимического осаждения покрытий

С.С. Перевозников, Л.С. Цыбульская, В.С. Шендюков, А.Г. Кононов, В.А. Кукареко Влияние прогрева на фазовый состав светопоглощающей пленки, полученной на поверхности покрытия никель-фосфор	46
D.S. Kharitonov, A. Wrzesinska, M.A. Osipenko, I.M. Zharskii, I.I. Kurilo Effect of sodium vanadate on corrosion of AA6063 aluminum alloy in alkaline media	50
<i>А.В. Скляренко</i> Современные технологии для гальвано-химических производств	52
В.С. Нисс, Ю.Г. Алексеев, А.Э. Паршуто, А.Ю. Королёв, Е.В. Сорока Исследование метода биполярной импульсной полировки титана	, 56
Ж.И. Михальцевич, И.В. Макарова, А.А. Черник Изучение влияния электрохимического режима обработки на коррозионные свойства нержавеющей стали	59
<i>Н.А. Харламова, Н.Г. Дидковский</i> Современные экономичные технологии нанесения гальванопокрытий	62
<i>Г. Вейсага, В.Г. Матыс, В.А. Ашуйко</i> Конверсионные покрытия на цинке, полученные из ванадатно-молибдатных растворов	66
<i>А.М. Кузей, В.А. Филимонов, С.В. Якубовская</i> Получение термостойких композиционных электрохимических покрытий Ni-Co-W-C из неводных электролитов-расплавов	69
<i>M. Szociński, K. Darowicki</i> Combination of electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy for characterization of organic coatings	73
A. <i>Miszczyk, K. Darowicki</i> Evaluation of organic coating systems for corrosion protection of industrial equipment using impedance spectroscopy	75
S. Karpushenkov, M. Serdechnova, M. Mohedano, L. Karpushenkava, C. Blawert, M. Zheludkevich Synthesis of active protective PEO-LDH coatingson AA2024 alloy	78
V. Yaskelchyk, A. Taleb, I Zharskiy, A Chernik New design of nanodiamond and poly pyrrole nanocomposite coating for anti-corrosion applications	82
Д.В. Лавыш, Н.Г. Валько, А.В. Касперович Защитные свойства электролитических покрытий ZnNi, осажденных в поле рентгеновского излучения	83

<i>М.В. Ситкевич, И.А. Булойчик</i> Исследование влияния обработки ТВЧ на свойства цинковых диффузионных слоев формируемых после дополнительной термической обработки предварительно нанесенных цинковых покрытий
В.М. Константинов, А.А. Конон, И.А. Булойчик Исследование коррозионной стойкости цинковых покрытий, сформированных с использованием ванн различного химического состава
<i>Н.В. Мальцева, В.А. Головин, Е.Н. Грибов</i> Влияние гетероатомов на поверхности углеродного материала на его электрохимические свойства
<i>Д.С. Дмитриев</i> Лиофильность и электрохимическое поведение углеродных материалов суперконденсаторов
<i>Н.В. Богомазова, А.Н. Комаренко, Т.В. Галковский, В.В. Жилинский,</i> <i>А.Н. Мурашкевич</i> Ионное наслаивание и электроннотранспортные свойства полупроводниковых сульфидов в матрице анодного оксида алюминия
Н.М. Кузьменок, В.С. Безбородов, С.Г. Михалёнок, А.А. Черник, В.В. Жилинский, Н.В. Богомазова, Ю.А. Егорова, И.М. Жарский Формирование структурированных поверхностей в присутствии анизотропных солей аммония
<i>И.А. Ямановская, А.В. Агафонов</i> Темплатный золь-гель синтез для получения мезопористых полимер-коллоидных комплексов на основе оксида алюминия
I. Bobowska, D. Kharitonov, I. Makarova, A. Wypych-Puszkarz, A. Wrzesińska, J. Ulański Synthesis and characterization of cobalt oxide/hydroxide nanostructure dlayers
А.Н. Мурашкевич, Е.В. Коробко, З.А. Новикова, М.С. Новицкая, О.А. Алисиенок Золь-гель технология ультра- и нанодисперсного наполнителя электрореологических дисперсий с модифицированной структурой для устройств гидроавтоматики
<i>О.А. Алисиенок, А.Н. Мурашкевич, В.Г. Шидловская, И.М. Жарский</i> Влияние условий получения на коллоидно-химические и функциональные свойства гидрозоля диоксида титана
A. Wrzesińska, A. Wypych-Puszkarz, I. Bobowska, A. Opasińska, W. Maniukiewicz, J. Ulański Synthesis and characterization of low loss dielectric ceramics prepared from composite of titanate nanosheets with barium ions
<i>Н.В. Лушпа, Динь Хыу Тай, К.В. Чернякова, И.А. Врублевский</i> Морфологический анализ нанопористой структуры пленок анодного оксида алюминия с помощью цифровой обработки СЭМ изображений

В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс Формирование наноразмерных электрокатализаторов окисления этанола и метанола ионно-ассистиремым осаждением платины и редкоземельных металлов
<i>G. Gorokh, A. Zakhlebayeva, N. Bogomazova, V. Zhilinskiy,</i> <i>A. Murashkevich</i> Functional multicomponent metal oxides in the anodic alumina matrixes
<i>А.Г. Атапин, В.Г. Нефедов</i> Динамика роста пузырей при электролизе воды в концентрированных растворах
<i>А.Н. Плиговка, Г.Г. Горох</i> Условия формирования танталовых наносеток141
<i>О.С. Залыгина, В.И. Чепрасова</i> Получение пигментов из отработанных электролитов никелирования
Л.К. Кушнер, И.И. Курило, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль, Н.В. Дежкунов, Н.В. Богуш Закономерности меднения в сульфатных электролитах
А.А. Касач, Г.М. Довгань, И.И. Курило, С.Л. Радченко, И.М. Жарский Электроосаждение медных покрытий из сернокислого электролита меднения в среде
ультразвукового поля153
В.В. Жилинский, В.В. Чаевский, А.В. Романовская Функциональные комбинированные Ni-УДА/Mo-N-покрытия на твердом сплаве
В.С. Нисс, Ю.Г. Алексеев, А.Э. Паршуто, А.Ю. Королёв, Е.В. Сорока Исследование влияния коаксиальной системы
обрабатываемого изделия и противоэлектрода на равномерность
импульсных электрических режимов161
А.Ф. Минаковский, В.И. Шатило, В.Г. Карчевская, А.А. Черник, П.Б. Кубрак, Е.В. Корач Исспелование коррозионной активности
жидких сульфатсодержащих NP удобрений165

Серебрение контактных деталей, работающих в высоковольтных комплектных распредительных устройствах
<i>G. Steude, V.V. Zhylinski, H.N. Supichenka</i> Electrocoagulation of fluoride for cleaning water
<i>R.D. Apostolova</i> Thin-layer Co-doped LiMn_2O_4 spinel composite with carbon nanotubes for lithium-ion batteries at low temperature
V.I. Parfenyuk, M.V. Tesakova, S.A. Kusmanov, E.V. Parfenyuk, P.N.Belkin, G.A. Krestov Morphology and surface properties of titanium alloy VT 6 after plasma electrolytic treatment
А.А. Васильева, Ю.В. Жарновникова, Н.В. Евреинова Композиционные электрохимические покрытия на основе меди, модифицированные одностенными углеродными нанотрубками 180
Ю.В. Жарновникова, А.А. Васильева, Н.В. Евреинова Композиционные электрохимические покрытия на основе никеля, модифицированные оксидом ниобия (V)
А.А. Майзелис, А.И. Пилипенко, Т.А. Белоус, Г.В. Овчаренко Электроосаждение сплава Cu-Sn из полилигандных электролитов 185
А.А. Майзелис, В.М. Артеменко, Б.И. Байрачный, А.И. Любимов, С.А. Прогляда; А.В. Каплун Электроосаждение функциональных
цинк-никелевых пленок190
цинк-никелевых пленок

А.Л. Егорова, Н.Р. Прокопчук, Е.Н. Сабадаха, А.Н. Потапчик Влияние состава пигментной части эпоксидных лакокрасочных
материалов на антикоррозионные свойства покрытий на их основе210
<i>Л.П. Милешко, А.С. Камышева, Н.А. Золотухина</i> Физико-химические основы обеспечения экологической безопасности гальванических производств
<i>Ю.А. Климош, С.Е. Баранцева, В.О. Стойков</i> К вопросу использования разделительных покрытий в литейном производстве
А.Ф. Минаковский, В.И. Шатило, Н.С. Дашко, А.А. Черник, П.Б. Кубрак, Е.В. Копач Коррозионная активность жидких NS и NKS удобрений
<i>А.Ю. Бровин, А.И. Фесенко, А.В. Гончаренко, В.В. Дыман</i> Интенсификация процесса катафоретического нанесения гидроксиапатита на титан
Б.И. Байрачный, Ю.А. Желавская, Н.А. Руденко, А.М. Финогенов Кинетические параметры осаждения функциональных покрытий сплавами никель-ванадий и никель-вольфрам
В.Б. Байрачный, Н.А. Забияка, С.Г. Желавский, Л.Н. Бондаренко Моделирование параметров растворения алюминиевого сплава АК-7 в щелочных растворах для синтеза водорода
В.А. Ашуйко, Н.П. Иванова, Л.Н. Новикова, И.Н. Кандидатова Антикоррозионные пигменты, полученные вторичной переработкой отходов травильных растворов гальванических производств
В.А. Меджидзаде, С.П. Мамедова, А.Ш. Алиев Электрохимическое восстановление селенит ионов из цитратных растворов
В.Д. Калугин, М.В. Кустов, В.В. Тютюник, Г.Г. Тульский, О.В. Сидоренко Установление эффекта обратимости потенциала электродной системы и влияние его на скорость процесса металлизации диэлектриков
В.Д. Калугин, М.В. Кустов, Г.Г. Тульский, Д.С. Сидоренко Влияние научных идей ряда активности металлов Н.Н. Бекетова на развитие физико-химических знаний о явлениях в системах различной электрохимической природы
<i>Ю.А. Егорова, И.М. Жарский, А.А. Черник</i> Создание нанопористых структур анодного оксида алюминия

Г.Д. Синенко, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев Композиты Na ₂ Ti ₃ O ₇ /С как анодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов	249
Д.А. Крайнова, С.Т. Жаркинова, Н.С. Саетова, А.А. Расковалов, В.А. Еремин, Е.А. Шерстобитова, М.В. Дяденко, А.В. Кузьмин Влияние оксида церия на свойства алюмосиликатных стеклокерамических герметиков для ТОТЭ	252
Д.С. Харитонов, М. Делаков, В.И. Янушевский, И.М. Жарский, И.И. Курило Изучение процесса коррозии сплава алюминия АД31 в кислых средах с добавлением метаванадата натрия	254
<i>Д.Ю. Ущаповский, О.В. Линючева, Л.А. Доронкина</i> Структура и свойства иммерсионных оловянных покрытий	256
<i>Е.Н. Ковалюк, Л.В. Фомина, Н.А. Лобанова</i> Оценка ингибирующих свойств виниловых эфиров аминоспиртов при кислотной коррозии стали	260
Ю.А. Климош, С.Е. Баранцева, В.О. Стойков, А.В. Поспелов Разделительные покрытия стальных кокилей для изготовления алюминиевых отливок	262
<i>И.А. Стенина, Р.Р. Шайдуллин, А.Б. Ярославцев</i> Композиты на основе титаната лития и полианилина в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов	266
<i>И.В. Пищ, Н.А. Гвоздева</i> Синтез коррозионностойких фосфорсодержащих керамических пигментов по ресурсосберегающей технологии	269
И.И. Кузьмар, В.К. Василец, Л.К. Кушнер, А. Хмыль, А.М. Гиро Особенности формирования электрохимических покрытий сплавами на основе олова в условиях	
нестационарного электролиза	272
Исследование катодного материала на основе электрохимического диоксида марганца для химических источников тока	276
<i>Л.В. Ляшок, В.П. Гомозов, Л. Скатков, С.А. Водолажченко</i> Получение нанопористого оксида тантала	280
Л.В. Ляшок, И.Н. Колупаев, Э.М. Исмагилова, М.И. Протченко Решикищи серебра на серебрасонстукциих	
вторичных ресурсов	284

<i>Л.И. Степанова, С.С. Перевозников, К.В. Скроцкая, Т.В. Богдашич,</i> <i>А.Л. Пархимович</i> Раствор травления оловянного металлорезиста
<i>Л.К. Кушнер, В.К. Василец, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль, И.И. Курило</i> Влияние периодического тока на кинетику процесса меднения290
Л.С. Грищенко, Н.П. Иванова, В.Г. Матыс, В.А. Ашуйко Исследование ингибиторной защиты горячеоцинкованной стали в хлоридсодержащих средах
<i>М.П. Османова, Г.Г. Тульский, Л.В. Ляшок, А.Э. Соболева</i> Электрохимическое выделение порошка вольфрама из ионных расплавов
Н.А. Предеин, А.Г. Ракоч, А.А. Гладкова, Mário G.S. Ferreira, К.А. Yasakau Декоративные антикоррозионные покрытия на сплаве МЛ5
<i>Н.В. Дежкунов, А.В. Котухов, В.С. Гаврилюк, Л.К. Кушнер,</i> <i>И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль</i> Исследование ультразвукового капиллярного эффекта применительно к задаче металлизации отверстий малого диаметра
<i>Н.В. Дежкунов, В.С. Гаврилюк, М.П. Федоринчик, В.А. Колтович,</i> <i>Л.К. Кушнер</i> Метод идентификации стадий развития кавитации в жидкостях и электролитах
<i>Н.Г. Сосновская, Н.А. Корчевин</i> Влияние 1,4-бисизотиуронийбутана на процесс электроосаждения никеля
<i>Н.Т. Андрианов, А.С. Анохин, Е.А. Адршина, С.С. Стрельникова</i> Синтез и спекание порошков LaCoO ₃ , полученных золь-гель методом
<i>О.В. Кислова</i> Модернизация электрохимических сенсоров с использованием наноматериалов
О.Л. Матрунчик, Г.Г. Тульский, С.А. Лещенко, А.Г. Тульская, Е.С. Рутковская Разработка технологических показателей электрохимического синтеза метансульфоновой кислоты
<i>О.Л. Смирнова, К.И. Дейнеко</i> Технологии химического и электрохимического синтеза препаратов цитрата меди
Р.В. Якушин, В.А. Колесников, В.А. Бродский, А.В. Перфильева, И.Н. Соловьева Окислительная деструкция органического
экстрагента в электрическом разряде при очистке стоков производства печатных плат

<i>С.А. Новикова, А.Б. Ярославцев</i> Твердые электролиты на основе фосфатов со структурой NASICON для литий и натрий ионных аккумуляторов	333
С.В. Ковалёв, А.А. Косолапов, О.Б. Гирин Влияние слабого магнитного поля на процесс электроосаждения и структуру медных покрытий	336
С.Г. Дерибо, В.М. Артеменко, М.Д. Бондаренко; Т.С. Бохан; К.О. Савченко Анодное поведение серебра и его ювелирных сплавов в растворах на основе органических лигандов	339
С.Ю. Кропотов, Т.В. Герасимова, А.В. Агафонов Золь-гель синтез нанопорошков оксида вольфрама (VI), используемых в производстве высокоэффективных гибких	
электрохромных устройств	343 344
<i>Ха Тхи Хонг Иен, Т.В. Герасимова, А.В. Агафонов</i> Изучение физико-химических свойств модифицированных наноматериалов на основе оксида титана	345
<i>Н.Е. Акулич, К.Ю. Мурашко, И.М. Жарский, Н.П. Иванова</i> Исследование корозионной стойкости химически пассивированных в растворе молибдата натрия цинковых покрытий	346
В.Н. Чувильдеев, В.И. Копылов, А.В. Нохрин, П.В. Тряев, Н.А. Козлова, Н.Ю. Табачкова, А.С. Михайлов, А.В. Ершова Влияние локального химического состава границ зерен на коррозионную стойкость ультрамелкозернистого	
титанового сплава	349
В.С. Александрова Технология формирования высокоплотных коррозионностойких покрытий с псевдосплавной структурой	
методом гиперзвуковой металлизации	53



ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ПРОИЗВОДСТВ

ООО «НПО «Процесс» - инжиниринговая компания, занимающаяся проектированием, разработкой, производством, поставкой, а также монтажом и наладкой комплексов технологического оборудования в химической и электрохимической отраслях.

Структура компании:

- проектно-конструкторское бюро;
- собственные производственные мощности;
- отдел логистики и комплектации;
- монтажное подразделение;
- отдел пуско-наладки;
- отдел сервисного обслуживания;
- отдел научно-исследовательских разработок.



Направления деятельности:

1. Гальванические линии. Проектирование, изготовление, монтаж, пуско-наладка, сервисное обслуживание.

2. Очистные сооружения (бессточные очистные сооружения). Проектирование, изготовление, монтаж, пуско-наладка, сервисное обслуживание.

3. Системы водоподготовки. Разработка и изготовление, монтаж, пуско-наладка, сервисное обслуживание.

4. Системы вентиляции и очистки воздуха из химически стойких материалов.

Разработка и изготовление, монтаж, пуско-наладка, сервисное обслуживание.

5. Сопутствующее оборудование (фильтр. установки, выпрямители, автооператоры и пр.). Комплектация гальванических производств и очистных сооружений.

6. Нестандартное специализированное оборудование.

Разработка и изготовление (УПР, барабаны гальванические, проточные реакторы, ламельные отстойники и прочее).

7. Электрощитовое оборудование и АСУТП. Разработка и изготовление электрических щитов и щитов управления, разработка систем управления производственными процессами и программного обеспечения к ним.

8. Нестандартное оборудование для электрохимических производств.

Разработка и изготовление монтаж, пуско-наладка, сервисное обслуживание.

9. Поставка качественной и экономичной химической продукции для всех видов покрытий. (Никелирование, меднение, хромирование, цинкование, покрытие сплавами, пассивация, силеры, электрофоретические покрытия).



www.npoprocess.ru, mail@npoprocess.ru, +7 (812) 334-35-26, +7 (812) 326-95-48, 195009, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Комсомола, дом 1-3



Научное издание

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ»

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

В авторской редакции

Ответвенный за выпуск Е.О. Черник Компьютерная верстка А.В. Кешин, А.В. Пянко, Е.О. Черник

Подписано в печать 23.11.17. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 21,39. Уч.-изд. л. 22,08. Тираж 150 экз. Заказ

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.