

МАТЕРИАЛЫ

Международной
научно-технической конференции
«СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ – 2019»

13–17 мая 2019 г.
г. Минск, Республика Беларусь



MATERIALS

International
Scientific and Technical Conference
"MODERN ELECTROCHEMICAL
TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT – 2019"

May 13–17, 2019
Minsk, Republic of Belarus

МАТЕРИАЛЫ
Международной научно-технической конференции
«СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ – 2019»

MATERIALS
International Scientific and Technical Conference
"MODERN ELECTROCHEMICAL
TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT – 2019"



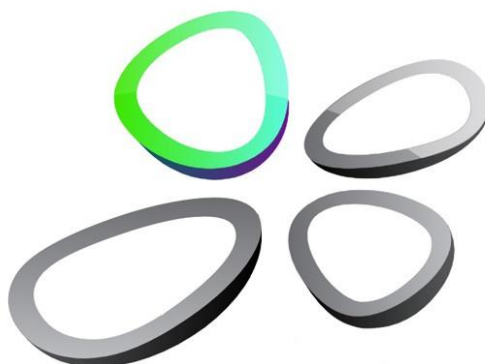
Министерство образования
Республики Беларусь
Учреждение образования «Белорусский
государственный технологический университет»



МАТЕРИАЛЫ

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

13-17 мая 2019 г.
г. Минск, Республика Беларусь



MATERIALS

International Scientific and Technical Conference

“Modern Electrochemical Technologies and Equipment – 2019”

May 13-17, 2019 Minsk,
Republic of Belarus

УДК 621.357.74:005.745(06)

ББК 34.663я43

C56

Современные электрохимические технологии и оборудование :
материалы Междунар. науч.- техн. конф, Минск, 13–17 мая 2019г. –
Минск: БГТУ, 2019. – 450 с.
ISBN 978-985-530-767-0

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

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

Редакционная коллегия:

Главный редактор

Члены редколлегии:

ректор, д-р техн. наук, проф. И.В. Войтов
Почетный ректор, проф., канд. хим. наук
И.М. Жарский
зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим.
наук, доц. А.А. Черник

ISBN 978-985-530-767-0

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2019

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Председатель

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

Заместитель председателя

Цыганов А.Р. - академик НАН Беларуси,, первый проректор БГТУ

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

Члены оргкомитета

Агабеков В.Е. – академик НАН Беларуси, директор Института химии новых материалов НАН Беларуси

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

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

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

Федосюк В.М. – генеральный директор ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", член-корреспондент НАН Беларуси, д-р физ.-мат. наук

Безбородов В.С.– д-р хим. наук, профессор кафедры органической химии БГТУ

Боднарь И.В. – д-р. хим. наук, профессор кафедры защиты информации БГУИР, профессор

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

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 "МАЗ" - управляющая

компания холдинга "БЕЛАВТОМАЗ"КИСТЕНЬ М.Н. –директор ОАО «УПНР»

Константинов В.М. –зав. кафедрой материаловедение в машиностроении БНТУ, д-р техн. наук, профессо

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, профессор

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

Пархомчик П.А. – генеральный директор ОАО «БЕЛАЗ»-управляющая компания холдинга "БЕЛАЗ-ХОЛДИНГ"

Савенюк А.Н. – генеральный директор ОАО "БМЗ" - управляющая компания холдинга «БМК»

Солодуха В.А. – генеральный директор ОАО "ИНТЕГРАЛ"-управляющая компания холдинга "ИНТЕГРАЛ"

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

Хмыль А.А. – профессор кафедры электронной техники и технологии Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, д-р техн. наук, профессор

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

Черник Е.О. – вед. инженер сектора ИНВОНД

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ОРГКОМИТЕТ

Цивадзе А.Ю. – академик РАН (ИФХЭ РАН, Москва, РФ)

Ярославцев А.Б. - член-корреспондент РАН (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, 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)

Бобовска Изабелла – 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)

Гири́н 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 (Университет Антофагасты, Антофагаста, Чили)

Гулько Ю.К. - профессор (Университет Тринити Колледж, Дублин, Ирландия)

Даровицки К. – профессор (PolitechnikaGdanska, Гданьск, Польша)

Дедюхин А.Е. – канд. хим. наук (ИБТЭ УрО РАН, Екатеринбург, РФ)

Дейнеко Л.Н. – д-р техн. наук, профессор (НМетАУ, Днепр, Украина)

Добрыдень И.Б. – PhD. (КТН Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеция)

ДжишанПан – профессор (КТН Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеция)

Добровольскис Пранцишкус Римгаудас – д-р хим. наук, профессор (ЗАО «Экохемета», Вильнюс, Литва)

Желудкевич М. – профессор (Institute of Materials Research, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Гестхacht, Германия)

Зайков Ю.П. – д-р хим. наук, профессор (ИБТЭ УрО РАН, Екатеринбург, РФ)

Ившин Я.В. – д-р хим. наук, профессор (КНИТУ, Казань, РФ)

Климов Е.С. – д-р хим. наук, профессор (УлГТУ, Ульяновск, РФ)

Колесников В.А. – д-р техн. наук, профессор (РХТУ им. Д.И. Менделеева, 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 (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. – член-корреспондент НАН Украины, д-р техн. наук, профессор (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)

Наместик Я. – д-р хим. наук, ректор (PolitechnikaGdanska, Гданьск, Польша)

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)

Парфенюк В.И. – д-р хим. наук, профессор (ИХР РАН, Иваново, 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)
Талёб А. – профессор (Университет Пьера и Марии Кюри, Париж, Франция)
Тульский Г. Г. – д-р техн. наук, профессор (НТУ ХПИ, Харьков, Украина)
Ушак Светлана – профессор (Университет Антофагасты, Антофагаста, Чили)
Чигиринец Е.Э. – д-р техн.наук, профессор (НТУУ «КПИ», Киев, Украина)
Шабанова Н. А. - д-р хим.наук, профессор (РХТУ, Москва, РФ)
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)

ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ:

Руководитель локального оргкомитета:

Черник Александр Александрович:

(+375 25) 967 51 48, alexachernik@belstu.by

Ответственный секретарь:

Алисиёнок Ольга Александровна:

(+375 29) 708 04 17, alisiyonak@belstu.by

Кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники УО «БГТУ»

E-mail: mete@belstu.by

Сайт конференции: mete.belstu.by

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.

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.

Состоявшиеся на конференции активные обсуждения сделанных докладов способствуют 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 антифрикционные свойства. С помощью гальванических покрытий формируются проводники и проводящие слои печатных плат и других изделий микроэлектроники. Незаменимыми являются гальванические покрытия при восстановлении 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 «AquasompHard» 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.

А.Б. Ярославцев¹⁻³, И.А. Стенина¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,

²Институт проблем химической физики РАН, Москва,

³Высшая школа экономики, Москва

МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Ионообменные мембраны играют важнейшую роль в целом ряде химических источников тока, включая топливные элементы, редокс батареи, устройства обратного электролиза, литий-ионные аккумуляторы [1]. К используемым в них мембранам предъявляются различные требования. Однако среди них есть и общие, среди которых можно отметить высокую ионную проводимость и селективность процессов переноса. Селективность в различных случаях может относиться к переносу коионов, молекул газа, но механизм их переноса обычно достаточно близок. Важными параметрами могут являться механические свойства и стоимость мембран. Данный доклад посвящен описанию транспортных свойств различных ионообменных мембран, перспективных для использования в химических источниках тока.

Строение ионообменных мембран обычно описывается широко известной моделью Гирке. Благодаря протеканию процессов самоорганизации гидрофобные полимерные цепи образуют матрицу мембраны, а гидрофильные функциональные группы, поглощая воду из окружающей среды, формируют систему пор и каналов. Так стенки пор катионообменных мембран устилаются фиксированными ионами (например, $-\text{SO}_3^-$), образовавшимися при диссоциации функциональных групп, а внутри пор находится водный раствор, содержащий положительно заряженные противоионы. Размер пор перфторированных мембран Nafion при максимальной степени гидратации достигает 4-5 нм. При этом большая часть противоионов оказывается локализованной в Дебаевском слое толщиной около 1 нм, расположенном возле стенок пор мембран. Именно перенос в этом слое определяет ионную проводимость мембран. Чем выше кислотность и содержание функциональных групп, тем выше концентрация носителей и проводимость мембран. Оставшийся объем пор заполняется электронейтральным раствором, состав которого близок к составу окружающего мембрану раствора. Небольшая по сравнению с противоионами, концентрация коионов или молекул газов определяет их перенос через мембрану и понижение ее селективности.

Повышение влагосодержания мембран приводит к росту размера пор и соединяющих их каналов, размер которых лимитирует ионную проводимость. Одновременно с этим повышается и объем электронейтрального раствора, локализованного в центре пор. В связи с этим повышение ионной проводимости мембран должно сопровождаться понижением их селективности, что подтверждается статистическими данными для различных мембран, нанесенными на общую диаграмму, аналогичную диаграмме Робсона для газоразделения [2].

В общем случае гомогенные мембраны имеют значительное преимущество по сравнению с гетерогенными, поскольку последние обычно получают прокаткой или прессованием ионита и пластификатора. В связи с этим контакт между их частицами является неоптимальным и такие мембраны характеризуются бимодальным распределением пор по размерам. При этом наличие пор большого размера (порядка 10^3 нм) определяет понижение селективности процессов переноса. Весьма перспективным представляется использование привитых мембран, полученных прививочной полимеризацией стирола в активированных радиацией или УФ-облучением плотных полимерных пленках с последующим сульфированием. По составу такие мембраны практически идентичны гетерогенным, но отсутствие вторичной пористости делает их гораздо более селективными [3]. Показана высокая эффективность таких мембран в процессах генерации энергии с использованием обратного электролиза [3]. Развивается и альтернативный метод, в котором активация мембран осуществляется их механическим растяжением. Возможность варьирования ионообменной емкости и влагосодержания привитых мембран изменением степени прививки и сшивки позволяет получать мембраны с неожиданными свойствами.

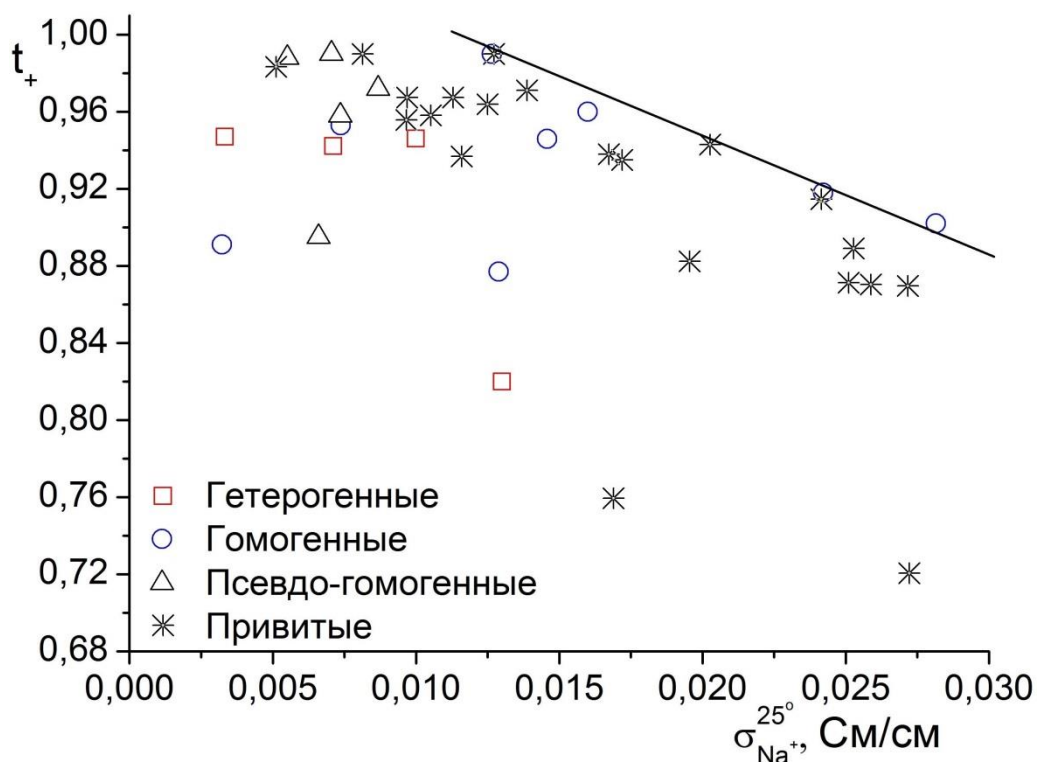


Рисунок 1– Зависимость потециометрических чисел переноса ионов натрия (0,5 М/0,1 М NaCl) от их ионной проводимости в Na^+ -форме (0,5 М NaCl) для ряда ионообменных мембран, включая гомогенные, гетерогенные, псевдо-гомогенные и привитые по данным [3]

Ограниченное число коммерчески доступных мембран зачастую не может полностью соответствовать оптимизации источников тока. В этом случае используют методы, связанные с модификацией мембранных материалов. Одним из наиболее активно развивающихся подходов стало создание гибридных мембран. Работы в этом направлении развиваются как для совершенствования ионообменных мембран, так и для газоразделительных [4].

При модификации ионообменных мембран внимание исследователей обычно привлекает возможность повышения их протонной проводимости, которое обычно реализуется лишь для низкой концентрации допанта. Для объяснения этого явления предложена модель «ограниченной эластичности стенок пор мембран», в рамках которой внедрение допанта в поры мембран приводит к их расширению одновременно с расширением каналов, лимитирующих проводимость мембран [5]. Влагосодержание мембран должно оставаться почти неизменным или может несколько увеличиться за счет дополнительной сорбции воды на поверхности гидрофильных допантов. За счет увеличения суммарного размера пор

растет и размер соединяющих их каналов. В результате наблюдается ускорение переноса протонов через узкие каналы и проводимости мембран в целом. При увеличении содержания допанта выше 2 об. % осмотического давления становится недостаточным для преодоления упругих сил деформации материала, поэтому влагосодержание мембран и их проводимость понижаются [5].

Важным преимуществом гибридных мембран является возможность поддержания высокой протонной проводимости при низкой влажности окружающей среды, когда проводимость обычных мембран снижается на несколько порядков за счет дегидратации и понижения объема пор и каналов. Повышения проводимости при пониженной влажности удастся добиться при внедрении в мембраны допантов с поверхностью, отличающейся выраженными кислотными свойствами, например гетерополикислот или их кислых солей. Это особенно важно для применения в топливных элементах, мощность которых при низкой влажности удастся повысить за счет использования мембран, содержащих фосфат циркония или соли гетерополикислот. Причиной повышения проводимости мембран при низкой влажности является предотвращение чрезмерного сужения пор при пониженной влажности и, как следствие, повышение размера каналов, соединяющих поры. Кроме того, при низкой влажности поверхность допанта может принимать активное участие в процессах переноса.

С точки зрения применения в топливных элементах крайне важным аспектом является понижение в гибридных мембранах переноса метанола и молекул газа за счет собственной диффузии через мембрану (кросовера). Процессы их переноса, как отмечено выше, осуществляются в первую очередь по «электронейтральному» водному раствору, локализованному в центре пор мембран. Формирование наночастиц в порах приводит в первую очередь к вытеснению «электронейтрального» раствора из центра пор мембраны. Напротив, проводимость мембран определяется переносом противоионов в дебаевском слое вдоль стенок пор. Вследствие этого перенос коионов и нейтральных молекул в гибридных мембранах осложняется, в то время как их ионная проводимость чаще слабо изменяется или повышается.

Весьма перспективным направлением можно считать создание гибридных мембран при внедрении наночастиц с модифицированной поверхностью. В первую очередь интерес представляет придание им кислотных свойств. Мембраны Нафийон, содержащие наночастицы оксида кремния с привитыми сульфогруппами или фрагментами

сульфоновых кислот проявили повышенную протонную проводимость и низкую проницаемость по метанолу. Существенного снижения проницаемости по метанолу удалось добиться при допировании мембран Нафион оксидами металлов, кремния и фосфорновольфрамовой кислотой. Модификация мембран сульфированными цеолитами позволила снизить проницаемость по метанолу при сохранении протонной проводимости и существенном повышении мощности метанольных топливных элементов. Создание дополнительного двойного электрического слоя у поверхности наночастиц с кислотными свойствами приводит к дополнительному вытеснению коионов и малополярных молекул из пор мембраны и к повышению селективности переноса. Перечисленные данные показывают возможность широкого практического применения гибридных мембран для конструирования топливных элементов и процессов газоразделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Desyatov A.V./ Nanomaterials for Electrical Energy Storage.// in Comprehensive nanoscience and nanotechnology. Second edition. Ed. Andrews D.L., Lipson R.H., Nann T. V.5 Application of nanoscience. Ed. Bradshaw D.S. Elsevier. Academic. Press. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokio. 2019. P. 165-206
2. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B./ Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene./ Separation Purification Tec. 2018, V.207, p.329–335.
3. Safronova E.Yu., Golubenko D.V., Shevlyakova N.V., D'yakova M.G., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B.// New cation exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems.// J. Membrane Sci. 2016. V. 515. P. 196–203.
4. Yaroslavtsev A.B., Yampolskii Y.P./ Hybrid membranes containing inorganic nanoparticles.// Mendelev Comm., 2014, 24, 319-326.
5. Ярославцев А.Б., Караванова Ю.А., Сафронова Е.Ю./ Ионная проводимость гибридных мембран. // Мембраны и мембранные технологии 2011, том 1, № 1. С.3-10.

**ЯВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ
ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ
И НАПРАВЛЕНИЯ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ЧАСТЬ 1. ОПИСАНИЕ ЯВЛЕНИЯ, ЕГО НАУЧНАЯ НОВИЗНА
И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ**

Для получения электроосаждаемых металлов и сплавов в виде электрохимических покрытий (электропокрытий или гальванопокрытий) с улучшенными свойствами необходимы сведения об их структурном состоянии, текстуре, субструктуре, морфологии поверхности и дефектах строения. Целенаправленное управление этими структурными характеристиками, влияющими на свойства получаемых электропокрытий, возможно на основе представлений об электрохимическом фазообразовании металлов и сплавов.

Согласно существующим представлениям, электрохимическое фазообразование металла / сплава происходит путем “встраивания” в его кристаллическую решетку ионов из водного раствора или атомов, образующихся на его поверхности. Различие в существующих концепциях состоит только в том, в каком месте на поверхности растущего осадка происходит преимущественный разряд иона: или непосредственно в “месте роста”, т. е. в месте “встраивания” иона в кристаллическую решетку осадка (Brandes, 1931), или в произвольном месте на поверхности катода или осадка с последующей поверхностной диффузией атома к “месту роста” (Lorenz, 1953).

Однако ни одна из выше представленных концепций, выдвинутых много десятков лет тому назад, не получила удовлетворительного экспериментального подтверждения. Несмотря на гипотетичность этих концепций, они вошли как неоспоримый научный факт в современные монографии и учебники по электрохимии и гальванотехнике.

Вместе с тем, на сегодняшний день совершенно отсутствуют ответы на вопросы, каким же образом ион металла, находящийся в жидкой фазе с аморфной структурой одного вещества (водного раствора), *непосредственно* “встраивается” в твердую фазу с кристаллической структурой другого вещества (электроосаждаемого

металла) и какие при этом происходят фазовые и структурные изменения осадка.

Следует отметить, что к настоящему времени накопилось много научных фактов, которые трудно удовлетворительно объяснить на базе существующих представлений об электрохимическом фазообразовании металлов (например, наличие в электроосажденных металлах аномально высокой концентрации вакансий, фазообразование электроосаждаемых полиморфных металлов в виде метастабильных модификаций, возникновение в электроосаждаемых металлах сферолитов).

Кроме того, автором получены экспериментальные данные (например, увеличение плотности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации; волнообразное течение поверхностных слоев электроосаждаемых металлов под влиянием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации; образование эвтектик в сплавах двух совместно электроосаждаемых металлов; образование интерметаллидов в результате взаимодействия элементов жидкого металлического катода с легирующим элементом электроосаждаемого сплава, не представляющим собой отдельную фазу), которые противоречат современным воззрениям на формирование фаз металлов и сплавов при электрохимическом осаждении.

В этой связи имеющиеся представления об электрохимическом фазообразовании металлов и сплавов требуют уточнения и развития на альтернативной платформе, с выдвижением и реализацией новых идей и подходов.

Сравнительно недавно автором было установлено, что электроосаждаемые металлы и сплавы проходят промежуточную стадию переохлажденного жидкого состояния [1, 2]. В последние годы были опубликованы многочисленные работы (последние из них [3 - 5]), в которых экспериментально доказано существование данного явления.

Целью настоящей работы (представленной в двух частях) является презентация открытого автором неизвестного ранее явления электрохимического фазообразования металлов и сплавов через стадию переохлажденного жидкого состояния, а также определение направлений научного и практического использования данного явления в различных областях науки и техники.

Сущность открытого явления состоит в том, что при электрохимическом осаждении металла или сплава в водной среде на

твердый катод происходит образование сильно переохлажденной металлической жидкости в виде множества жидких кластеров атомов, выделяющихся лавинообразно в различных местах вблизи катода или растущего осадка, и сверхбыстрое ее затвердевание при температуре осаждения в виде кристаллической, аморфной или / и квазикристаллической фазы.

Установленное явление обусловлено очень быстрым (взрывным) характером выделения металла или сплава вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов и переходом кластеров атомов либо их объединений из жидкого состояния в более стабильное твердое.

Следует при этом отметить два момента. Во-первых, металлическая жидкость, возникающая в микрообъемах электроосаждаемого металла / сплава, всегда находится в сильно переохлажденном состоянии. И, во-вторых, металлическая жидкость электроосаждаемого металла / сплава является следствием его высокоэнергетического состояния (а не только высокотемпературного, которое является частным случаем высокоэнергетического состояния).

Существование данного явления доказывается 38 экспериментально установленными фактами, полученными с использованием способов рентгеноструктурного и рентгенотекстурного анализа, новизна которых подтверждена патентами на изобретения, а также с применением установок и электрохимических ячеек, специально изготовленных для выполнения запланированных экспериментов. Экспериментальное доказательство существования явления представлено во второй части данной работы.

Открытое явление электрохимического фазообразования металлов и сплавов через стадию переохлажденного жидкого состояния вносит коренные изменения в существующие представления о формировании фаз и структуры металлов / сплавов при их электроосаждении.

Научное использование данного явления состоит в создании новой концепции электрохимического фазообразования металлов / сплавов, на основе которой нашли логическое объяснение многочисленные данные, противоречащие существующим взглядам на формирование фаз и строение металлов / сплавов при электроосаждении.

Выдвинутая концепция электрохимического фазообразования металлов и сплавов, базирующаяся на промежуточной стадии переохлажденного жидкого состояния, определяет новые направления

получения электропокрытий с улучшенными свойствами и предоставляет научную основу для создания передовых технологий электрохимического синтеза новых типов пленочных материалов, покрытий и фольг.

Так, если целенаправленно управлять структурой электроосаждаемого металла / сплава путем влияния на его промежуточную жидкую фазу различными химическими, электрохимическими, физическими, механическими или гидродинамическими факторами, то можно получить новые типы композиционных электропокрытий, в частности текстурно-композиционные, наноструктурно-текстурно-композиционные или аморфно-композиционные покрытия, которые обладают уникальными свойствами.

На основе использования открытого явления получена реальная перспектива создания методом электроосаждения наноквазикристаллических пленочных материалов, суперплотных металлических пленок или супертекстурированных электропокрытий. Используя открытое явление, можно получать электропокрытия / пленки как в виде эвтектик, так и в виде интерметаллидов, карбидов и других промежуточных фаз.

Установленное явление обеспечивает возможность целенаправленно формировать пленочные материалы как с нанокристаллической структурой, так и в аморфном либо квазикристаллическом состоянии.

Детально рассмотрены направления использования данного явления в металлургии, энергетике и ракетно-космической технике.

ЧАСТЬ 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ ЯВЛЕНИЯ

Существование данного явления доказывается следующими экспериментально установленными фактами:

- (1) формированием в процессе электрохимического осаждения металлов дифракционной картины аморфного состояния и изменением ее на дифракционную картину кристаллического состояния без подведения теплоты;
- (2) электрохимическим фазообразованием металлов в виде фаз с аморфной структурой затвердевшей металлической жидкости при предотвращении процесса кристаллизации;
- (3) возникновением в слоях электроосаждаемых металлов, прилегающих к катоду, сферолитов и квазикристаллов, характерных для приграничных слоев раздела металла с тиглем при сверхбыстрой кристаллизации сильно переохлажденного расплава;

- (4) электрохимическим фазообразованием металлов в виде фаз с квазикристаллической структурой при предотвращении формирования периодически упорядоченной кристаллической структуры;
- (5) электрохимическим фазообразованием полиморфных металлов в виде метастабильных модификаций, характерных для металлов, закристаллизованных из жидкого состояния с очень большой скоростью;
- (6) соблюдением определенного ориентационного соотношения между зернами стабильной и метастабильной модификаций электроосаждаемого полиморфного металла, что является характерным для фазовых переходов, происходящих с очень большой скоростью;
- (7) интенсивным формированием текстуры метастабильной модификации одновременно с подавлением развития текстуры стабильной модификации в электроосаждаемом металле при замедлении процесса полиморфного превращения;
- (8) электрохимическим фазообразованием металлов в виде фаз с высокодефектной кристаллической структурой, отвечающей металлам, закристаллизованным из жидкого состояния с очень большой скоростью;
- (9) увеличением концентрации точечных, линейных и поверхностных дефектов кристаллического строения металлов с повышением переохлаждения при электроосаждении;
- (10) образованием в электроосаждаемых металлах структурного состояния, имеющего все особенности, характерные для металлов, затвердевших из сильно переохлажденной металлической жидкости, и заключающиеся в измельчении субструктуры и зеренной структуры, переходе морфологии поверхности от грубой дендритной к тонкой сферической и переходе структурного состояния от рекристаллизованного к аморфному с увеличением переохлаждения при электроосаждении;
- (11) усилением структурной неоднородности и повышением текстурирования электроосаждаемых металлов с увеличением переохлаждения при их электроосаждении;
- (12) возникновением в электроосаждаемом металле пористой структуры, имеющей все особенности, характерные для пористой структуры литого материала, затвердевшего из жидкого состояния в насыщенной среде водорода, и заключающиеся в идентичности ориентации и формы пор, наличии эффектов коагуляции пор,

прекращения роста пор и зарождения новых пор на всем периоде кристаллизации при электроосаждении;

- (13) усилением пористости металла с увеличением насыщения его водородом в процессе электроосаждения;

- (14) кристаллизацией электроосаждаемого полиморфного металла в виде метастабильной модификации, идентичной модификации такого же литого металла, затвердевшего из жидкого состояния в насыщенной среде водорода;

- (15) образованием интерметаллидов в электроосаждаемых сплавах двух металлов разной валентности;

- (16) формированием карбидов и гидридов в электроосаждаемых переходных металлах, легированных углеродом и водородом соответственно;

- (17) образованием эвтектик в сплавах двух совместно электроосаждаемых металлов;

- (18) протеканием взаимной диффузии атомов электроосаждаемого металла и металлического катода при комнатной температуре;

- (19) возникновением химических соединений на границе раздела между металлическим катодом и электроосаждаемым металлом;

- (20) увеличением скорости реакции электрохимического восстановления ионов электроосаждаемых металлов и сплавов при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава;

- (21) интенсификацией процесса формирования интерметаллидов между элементами металлического катода и электроосаждаемым металлом и возникновением дополнительных интерметаллидов, обогащенных элементами катода, при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава;

- (22) формированием интерметаллидов между элементами твердого металлического катода и элементом-растворителем сплава, электроосаждаемого в виде твердого раствора замещения, и усилением этого процесса с возникновением дополнительных интерметаллидов, обогащенных элементами катода, при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава;

- (23) в случае сплавов, электроосаждаемых в виде твердого раствора замещения на твердом металлическом катоде, – формированием интерметаллидов между элементами катода и растворенным легирующим элементом, не представляющим собой самостоятельную фазу;

- (24) усилением процесса формирования интерметаллидов между элементами металлического катода и растворенным легирующим элементом электроосаждаемого сплава, не представляющим собой самостоятельную фазу, с возникновением дополнительных интерметаллидов, обогащенных элементами катода, при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава;

- (25) в случае сплавов, электроосаждаемых в виде интерметаллидов на твердом металлическом катоде, – формированием интерметаллидов между элементами осаждаемого сплава и наряду с этим между элементами катода и компонентами сплава;

- (26) возникновением дополнительных интерметаллидов, обогащенных как базовым элементом сплава, так и элементами катода, в процессе фазообразования электроосаждаемого сплава в виде интерметаллидов при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава;

- (27) увеличением плотности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации, сопровождающимся уменьшением их пористости и снижением интенсивности дифракционных рентгеновских лучей;

- (28) подавлением процесса текстуробразования электроосаждаемых металлов вплоть до полного разупорядочения кристаллических решеток зерен и возникновением новой текстуры под действием незначительной внешней силы в направлении, противоположном исходной оси текстуры;

- (29) усилением процесса текстуробразования электроосаждаемых металлов под действием незначительной внешней силы, направленной вдоль оси текстуры;

- (30) измельчением внутрикристаллической структуры и морфологии поверхности металлов, электроосаждаемых в условиях незначительного внешнего силового воздействия перпендикулярно фронту кристаллизации;

- (31) увеличением плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах при влиянии внешней силы незначительной величины, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации;

- (32) пластическим деформированием поверхностных слоев электроосаждаемых металлов ранее затвердевшими частицами, перемещающимися под действием незначительной внешней силы, направленной под углом к фронту кристаллизации;

- (33) наличием отпечатков неметаллических частиц с изображением их конфигурации и морфологии в местах отслаивания последних от поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом влиянии под углом к фронту кристаллизации;

- (34) возникновением волнообразных форм в виде ряби, зыби, наплывов или волн на поверхности металлов, электроосаждаемых под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации;

- (35) волнообразным течением поверхностных слоев электроосаждаемых металлов под влиянием внешней силы незначительной величины, действующей параллельно фронту кристаллизации, сопровождающимся выгибанием волн механическими препятствиями и возникновением пены на гребнях волн;

- (36) изменением формы осадков электроосаждаемых металлов при незначительном внешнем силовом воздействии параллельно фронту кристаллизации, включающим утолщение края осадка, дальнего в направлении действия силы, его деформацию и удлинение;

- (37) преимущественным развитием осадков электроосаждаемых металлов за краем катода в направлении внешней силы незначительной величины, действующей параллельно фронту кристаллизации;

- (38) формированием анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, уменьшением шероховатости и сглаживанием морфологии их поверхности под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Girin O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 1. Experimental Detection and Theoretical Grounding. In Materials Development and Processing - Bulk Amorphous Materials, Undercooling and Powder Metallurgy (eds. J.V. Wood, L. Schultz and D.M. Herlach). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. Vol. 8. P. 183–188. doi: 10.1002/3527607277.ch30

2. Girin O. B. Phenomenon of Precipitation of Metal Being Electrodeposited, Occurring via Formation of an Undercooled Liquid Metal Phase and its Subsequent Solidification. Part 2. Experimental Verification.

In Materials Development and Processing - Bulk Amorphous Materials, Undercooling and Powder Metallurgy (eds. J.V. Wood, L. Schultz and D.M. Herlach). Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. Vol. 8. P. 189–194. doi: 10.1002/3527607277.ch31

3. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited. Part 1 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017. Vol. 53, Issue 2. P. 137–143. doi: 10.3103/S1068375517020041

4. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 2 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017. Vol. 53, Issue 3. P. 233–239. doi: 10.3103/S1068375517030048

5. Girin O. B. Further Evidence of Phase Formation through a Liquid State Stage in Metals Being Electrodeposited: Part 3 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2017. Vol. 53, Issue 4. P. 339–344. doi: 10.3103/S1068375517040056

УДК 621.357

С.А. Кузнецов, проф., д-р хим. наук
Институт химии им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАНОМАТЕРИАЛОВ И НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Одним из рациональных путей использования дорогостоящих тугоплавких металлов является нанесение покрытий на поверхности узлов и механизмов, т.е. получение композиционных материалов. В этом случае основной материал обеспечивает, например, прочностные, электрические характеристики, а покрытия реализуют необходимые поверхностные свойства. Использование расплавленных солей позволяет получать покрытия электроосаждением, электрохимическим синтезом, прецизионным поверхностным легированием, с помощью реакции диспропорционирования и бестокового переноса [1].

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

-коррозионностойкие покрытия гафния, ниобия, тантала, полученные с использованием стационарных, нестационарных и импульсных режимов электролиза;

-жаростойкий материал из сплава ниобия с гафнием на боросилицированном графите с температурой эксплуатации 1700-2000°C;

-высокотемпературные припои Cu-Hf для диффузионной пайки различных тугоплавких металлов;

-катоды мощных электронных ламп из гафния, полученные методом гальванопластики;

-многофункциональные покрытия: карбиды, бориды и силициды тугоплавких металлов;

-биомедицинский материал нитинол-покрытие тантала.

Наноматериалы. Нами впервые электрохимическим синтезом из солевого расплава $\text{NaCl-KCl-NaF-GdF}_3\text{-KBF}_4$ при температуре 750°C на молибденовом катоде получены нанотрубки GdB_6 . Предположительно механизм образования нанотрубок гексаборида гадолиния является интеркаляционным. Гексаборид гадолиния кристаллохимически представляет каркас из октаэдров, образованных атомами бора, в пустотах которых расположены атомы металла. Пустоты между октаэдрами бора достаточно велики для того, чтобы атомы металла могли расположиться в них без сильной деформации и даже с некоторым запасом свободного расстояния. Поскольку процесс электрохимического синтеза происходит при потенциалах, при которых возможен разряд не только комплексов бора и гадолиния, но и катионов щелочных металлов, то интеркалированные в пустоты катионы щелочных металлов *in situ* образуют атомы металлов. Атомы щелочных металлов имеют бóльшие радиусы, чем их катионы, что вызывает механическое напряжение. В определённый момент, когда напряжение становится критическим, GdB_6 расщепляется с образованием нанотрубок.

Впервые электрохимическим синтезом из расплава CsCl , содержащего монооксофторидные комплексы тантала, получены нанопыли монооксида тантала (TaO) с орторомбической кристаллической решёткой [2]. Экспериментально установлена корреляция между окислительно-восстановительным состоянием расплавленной системы, температурой и областью стабильности монооксида тантала. В солевых расплавах с использованием реакций диспропорционирования получены нановолокна кремния

Новые соединения. При электролизе солевых расплавов хлоридов щелочных металлов, содержащих K_2NbF_7 и использовании

анода из NbO помимо твердых растворов кислорода в ниобии и известных электропроводных оксидов NbO и NbO₂, а также их смесей на катоде выделены и две ранее неизвестные оксидные фазы [3].

Первая фаза (NbO') – твердые растворы кислорода в монооксиде ниобия с разной степенью упорядочения вакансий в гранецентрированной решетке, перекрывающие по составу ($1 < O/Nb < 1.7$) область существования Nb₄O₅.

Область гомогенности второй фазы находится в пределах от NbO_{1.16} до NbO_{1.32}. Оксид получен в виде монокристаллов темно фиолетового цвета с алмазным блеском ($\rho_x = 7.00 \text{ г/см}^3$). Установленная кристаллическая структура отвечает составу Nb₄O₅ и относится к новому структурному типу оксидов ниобия, характеризуясь наличием сквозных каналов, параллельных оси четвертого порядка, в которых реализуется металлическая связь Nb – Nb, что отличает Nb₄O₅ от всех известных оксидов ниобия. Параметры тетрагональной элементарной ячейки: $a = 6.651 \text{ \AA}$, $c = 4.814 \text{ \AA}$, пр. гр. $P4_2/nmc$. В кристаллических структурах всех низших оксидов ниобия можно выделить общие структурные элементы – [NbO₄]. Главным же условием электрокристаллизации той или иной оксидной фазы является определенное соотношение между содержанием фторидных Nb(IV) и оксифторидных Nb(V) комплексов в расплаве.

Среди продуктов электролиза расплава K₃NbOF₆–CsF идентифицирован ранее неизвестный субоксид Nb_xO ($x < 6$) нехарактерной для соединений ниобия ромбоэдрической структуры. При электролизе в этой же системе, а также в расплаве K₃NbOF₆–RbF впервые получен электрохимическим путем субоксид тетрагональной структуры Nb₆O [3].

Наиболее интересной, на наш взгляд, особенностью электролиза расплавов с KF и RbF как растворителями для K₃NbOF₆ является катодное осаждение соединений низковалентного ниобия композитного типа «NbO»·n«MeF» (Me=K, Rb, n=1, 2). Здесь «NbO»-и «MeF» слоевые фрагменты (атомные сетки) кубических структур NbO и MeF, чередующиеся в кристаллических решетках описываемых соединений вдоль оси четвертого порядка. Как нами установлено, общая химическая формула композитов Me_{2-x}Nb₄O₃(F,O)₃F, а кристаллохимическая формула (монокристалльный рентгеноструктурный анализ с использованием автодифрактометра Syntex P1) [Nb₄O₃(O,F)₂] [MeF][(Me, □)(Me,O)], где □ – вакансия.

Для ниобийсодержащих расплавов наиболее типичными катодными продуктами являются низковалентные соединения: Nb, Nb(O), NbO', Nb₄O₅, тетрагональный субоксид Nb₆O,

ромбоэдрический субоксид Nb_xO ($x < 6$), композитное соединение « NbO »· n « MeF » ($Me=K, Rb$, $n=1, 2$). [3].

Для танталсодержащих расплавов, наиболее характерными катодными продуктами являются оксидные бронзы с кубической, тетрагональной и гексагональной решеткой: $K_{1-x}TaO_3$, $K_{6-x}Ta_{10.8}O_{30}$ и $K_6Ta_{6.5}O_{15+x}F_{6+y}$, соответственно [3]. В то же время цезий при электросинтезе образует соединения с общей формулой $Cs^{n+}_{2+z}O_{5+y}F_{1-y}$ со структурой пирохлора.

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. Kuznetsov S.A. Electrochemical synthesis of nanomaterials in molten salts I. Synthesis of tantalum monoxide nanoneedles // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. H5145–H5149.
3. Kuznetsov S.A. Electrochemical synthesis of novel niobium and tantalum compounds in molten salts // Molten Salts Chemistry: from Lab to Applications. Boston: Elsevier Inc. 2013. P. 311–329.

М.А. Плетнев, проф., д-р хим. наук
ИжГТУ имени М.Т. Калашникова, Ижевск

КООПЕРАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В АНОДНОМ РАСТВОРЕНИИ ЖЕЛЕЗА

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных анодному растворению (АР) железа, нет оснований полагать, что имеющиеся в литературе экспериментальные факты получили исчерпывающую теоретическую трактовку.

Принятый в литературе способ интерпретации данных по анодному растворению железа после первых работ А.Н. Фрумкина и сотр. [1] заключается в составлении схемы, предусматривающей адсорбцию нуклеофильных частиц N (воды, анионов фона, молекул или ионов ингибиторов) и их участие в стадиях последовательного отрыва одного электрона в каждой электрохимической стадии.



Кинетическое уравнение, с учетом того, что стадии (1) и (2) относятся к атомам металлов на «активных центрах» поверхности и

подчиняются закономерностям теории замедленного разряда, записывалось в виде:

$$i_a = k_a [N] \exp \left[\frac{(n\alpha + 1)F}{RT} E_a \right], \quad (3)$$

где n и k_a – константы; $[N]$ – концентрация нуклеофильного компонента – участника анодной реакции; α – коэффициент переноса (как правило, $\alpha=0,5$); E_a – потенциал электрода относительно электрода сравнения.

В работах Я.М. Колотыркина [2] и ряда других авторов было предложено рассматривать механизм анодного процесса как суперпозицию частных путей с участием всех нуклеофильных компонентов электролита. Так, для кислых сульфатных сред была предложена [36] схема процесса, согласно которой в нем принимают участие молекулы воды и анионы SO_4^{2-} и HSO_4^- .

В работах Чина и Ноуба [3] для интерпретации данных по анодному растворению железа в кислых хлоридных средах (рис.3) был предложен механизм, который предусматривает участие в анодном процессе воды и хлорид-ионов. Для объяснения наблюдаемых при концентрации анионов свыше 1 моль/л отрицательных значений порядка анодного процесса по гидроксид-ионам m_{OH} была предложена гипотеза об участии в анодном процессе в сильноокислых ($\text{pH} < 0$) растворах протонов (ионов гидроксония).

Поскольку протоны не являются нуклеофильными частицами, то их участие в предложенной кинетической схеме достаточно спорно, тем более что в перхлоратных растворах в той же области pH такое поведение $\lg i_a$ – pH - зависимости не воспроизводилось.

Расширение рабочих интервалов pH и потенциалов, а также обнаружение в ряде случаев очевидных отклонений $\lg i_a$ – η_a зависимости от тафелевой привело к усложнению моделей, принимаемых в качестве основы при описании экспериментальных данных. Бек-Нильсен и практически одновременно Лоренцем были разработаны кинетические схемы, основанные на предположении о параллельном протекании нескольких скоростьопределяющих стадий. Однако все предложенные модели являлись лишь усложнением последовательной схемы Фрумкина.

С учетом того, что от металлической матрицы наиболее легко отрываются ионы, находящиеся на поверхности металла в полукристаллических положениях (кинках), а время жизни иона в кинке существенно меньше времени адсорбции нуклеофильной частицы (молекулы воды или аниона), Г.В. Халдеевым [4],

Р.М. Лазоренко-Маневичем было допущено, что эти частицы не принимают участия в элементарных стадиях анодного процесса.

Развитый в ряде работ наш подход к интерпретации данных по анодному растворению железа основан на анализе следующих данных.

1. Делокализация протона в гидратных комплексах приводит к укорочению водородных связей. В результате в растворах кислот происходит упрочение водородных связей по сравнению с растворами солевых 1-1 электролитов. Состояние протонов в воде можно уподобить электронам в полупроводниках. Протоны так координируют воду, что, например, в растворах HNO_3 в интервале 0,05 – 0,40 мольных доли колебания связей $\text{O} - \text{H}$, характерные для молекул воды, вообще отсутствуют.

При концентрации HCl (HBr) > 1 моль/л протонирование гидратных комплексов приводит к тому, что на границе раздела воздух – раствор часть молекул воды переориентируется атомами кислорода вглубь жидкой фазы, в результате чего галид-ионы выталкиваются на поверхность раздела, заряжая ее отрицательно. Резкий рост коэффициента активности протонов с увеличением концентрации HCl и HBr выше 1 моль/л свидетельствует о преимущественно кооперативном характере переноса протонов в кислых растворах, что подтверждается данными по числам переноса в кислых хлоридных растворах в интервале 1 – 4 моль/л.

Таким образом, определяющим свойством водных растворов кислот является кооперативный характер водородных связей, объясняющий совокупность физико-химических свойств этих систем.

2. Металлическая структура характеризуется одновременным присутствием в металле положительно заряженных ионов и некоторого количества свободных электронов. Рентгенографические исследования подтверждают наличие непрерывного распределения постоянной электронной плотности в решетке металла и ионизацию атомных остовов. В частности, для атомов железа число электронов на атомном остове в кристаллической решетке металла составляет 23, т.е. каждый атом железа имеет заряд $+3$.

По этой причине активационный барьер, связанный с переносом первого по схеме (1) и второго по схеме (2) электронов с атома в зону проводимости металла, отсутствует. При этом поверхностный ион $\text{Me}^{\delta+}$ остается, по существу, внутри «электронной атмосферы» металла.

Характерной особенностью низкоиндексных граней кристаллов является фасетирование поверхности – образование одно- или

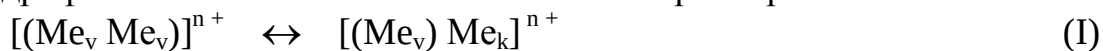
многоатомных ступеней, разделяющих плоские участки плотноупакованных граней. С учетом изложенного, поверхность монокристаллического электрода содержит ряд структурных дефектов разного уровня: вакансии; междоузельные атомы; дислокации; ступени; изломы на одноатомных ступенях – кинки и плоские участки грани - террасы.

Адсорбированные частицы, замыкая на себе некомпенсированные валентные орбитали поверхностных атомов, влияют на плотность поверхностных электронных состояний. Адсорбция нуклеофильных частиц и их десорбция в сверхвысоком вакууме, изменение потенциала электрода индуцируют поверхностные напряжения, результатом которых могут стать релаксация, реконструкция и фасетирование поверхности с образованием вицинальных граней с периодической морфологией. Наблюдаемые явления являются двумерными фазовыми переходами второго рода и обусловлены кооперативным характером электронной подсистемы металлов.

Таким образом, при анализе анодного растворения в системе металл – раствор кислоты необходимо учитывать кооперативную природу электронной подсистемы металла и протонной подсистемы кислого электролита.

Нами был анализ закономерностей анодного растворения железа на основе представлений о дискретном строении поверхности металла и кооперативном характере процесса растворения [5]. Поверхность растворяющегося электрода была представлена как поверхность монокристалла, которая содержит дислокации, ступени, изломы на одноатомных ступенях – кинки и плоские участки грани-террасы. Анодная поляризация проявляется в уменьшении плотности электронных состояний металла как кооперативной системы. В области низких анодных перенапряжений растворение идет последовательно из полукристаллических положений на поверхности металла – кинков.

Допущено, что скоростьюопределяющим процессом при анодной ионизации металла в области низких перенапряжений является десорбция двухзарядного иона с поверхности, требующая “встраивания” его в приэлектродный слой электролита. С учетом этого предложен следующий маршрут реакции анодного растворения гидрофильного металла в области низких перенапряжений:



Предшествующая стадия (I) представляет частичное разрушение кристаллической решетки анодно поляризованного (с условным зарядом n^+) металла с образованием полукристаллического состояния Me_k . Следующей стадией является выход атома металла из кинка и переход в адсорбированное состояние Me_s (II). Скоростопределяющей стадией (актом деполяризации анода как кооперативной системы с принудительно заниженной поляризацией уровнем Ферми) является вхождение иона металла в поверхностный слой электролита (взаимодействие с водой и другими нуклеофильными компонентами электролита N) (III). Перенапряжение этого процесса может быть отождествлено с перенапряжением стадии разряда-ионизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kabanov B., Burstein R., Frumkin A. // Disc. Faraday Soc. 1947. V.1. P.259.
2. Флорианович Г.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. // Электрохимия. 1967. Т. 3. №11. С. 1359.
3. Chin R.J., Nobe K. // J. Electrochem. Soc. 1972. V. 119. № 11. P. 1457.
- Халдеев Г. В., Камелин В. В // Успехи химии. 1992. Т. 61. №9. С. 1623.
4. Решетников С.М., Плетнев М.А. Защита металлов.- 2004. Т. 40. №5. С. 513.

УДК 621.357.7 +621.793.3

Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук,
С.С. Перевозников, научн. сотр.
НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ, ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ И СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Среди промышленных процессов осаждения металлов из водных растворов химическое и электрохимическое никелирование являются широко используемыми. Никелевые покрытия востребованы в приборо-, машино-, тракторо-, авиа- и ракетостроении, в производстве оптико-электронной аппаратуры, в изделиях микроэлектроники, что обусловлено их высокой коррозионной стойкостью, твердостью, износостойкостью и электропроводностью. Тем не менее, для улучшения физико-механических и защитно-коррозионных свойств в никелевые покрытия вводят неметаллы (бор, фосфор, углеродные

наноматериалы и др.) [1, 2]; для получения светопоглощающих поверхностей проводят оксидирование покрытий в окислительной среде [3], для стабилизации контактного сопротивления, улучшения паяемости наносят тонкие пленки золото-кобальт [4].

За последнее десятилетие разработано и усовершенствовано ряд технологических процессов нанесения покрытий на основе никеля методами химического и электрохимического осаждения на различные металлические поверхности, в первую очередь на деформируемые сплавы алюминия, медь и ее сплавы (латунь, бронза), титан и его сплавы, то есть на наиболее перспективные и востребованные промышленностью конструкционные материалы. Предложены способы предварительной подготовки поверхности различных материалов для обеспечения высокой прочности сцепления покрытия с основой, а также приемы финишной обработки поверхности нанесенного покрытия для придания ей специальных функциональных свойств.

Электрохимически осажденные функциональные покрытия никель–бор и никель–фосфор. Концептуальная идея получения покрытий Ni–B и Ni–P заключается в том, что в электролит никелирования дополнительно вводится либо водорастворимое борорганическое соединение из класса боран-комплексов ($R \cdot BH_3$, где $R = NH_3, NH(CH_3)_2, C_5H_5N, C_4H_8ON$ и др.), натриевых солей высших бороводородов ($Na_2B_{10}H_{10}, Na_2B_{12}H_{12}$), либо фосфорсодержащее соединение, например, фосфористая кислота или гипофосфит натрия. При электрохимическом синтезе покрытий Ni–B и Ni–P на поверхности катода происходят процессы, приводящие к высвобождению атомов бора или фосфора из используемых соединений, и их встраиванию в кристаллическую решетку никеля. В зависимости от концентрации неметаллического компонента и условий осаждения изменяется структура и морфология поверхности формируемого покрытия, а также его физико-механические и электрические свойства (табл. 1 и 2).

Таблица 1 – Влияние природы и концентрации металлоида на структуру, параметр кристаллической решетки (a) и физическое уширение дифракционной линии Ni 222 (β)

Покрытие	Концентрация металлоида, ат. %	Структура	Параметр a , нм	$\beta \cdot 10^3$, рад.
Ni	–	Кристаллическая	0,3524	6,5
Ni–B	4-8	Поликристаллическая (твердый раствор замещенного типа)	0,3494-0,3517	20-25
Ni–B	8-12	Смесь фаз: поликристаллической и аморфной	–	70-80
Ni–B	13 и более	аморфная	–	–
Ni–P	1,5-4,0	Поликристаллическая (твердый раствор замещенного типа)	0,3520-0,3522	25-28
Ni–P	4-8	Поликристаллическая (твердый раствор внедрения-замещения)	0,3525-0,3531	37-42
Ni–P	8-12	Смесь фаз: поликристаллической и аморфной	–	80-100
Ni–P	13 и более	аморфная	–	–

Таблица 2 – Влияние концентрации бора и фосфора в покрытиях на их микротвердость (HV 0,05), интенсивность изнашивания (I_q), переходное сопротивление (R), усилие отрыва приваренных алюминиевых выводов (P) и коэффициент растекания припоя (K)

Покрытие	Концентрация металлоида, ат. %	HV 0,05	I_q , мкг/м	R , мОм	P , г	K , от. ед.
Ni	–	240	46,0	5,0	3-4	0,9-1,0
Ni–B	4,0	760	8,0	3,4	9-11	1,2
Ni–B	8,0	850	2,0	4,2	8-10	1,2
Ni–B	20,0	880	1,3	17,0	4-6	1,1
Ni–P	4,0	600	18,0	5,0	6-8	1,0
Ni–P	8,0	660	12,0	7,9	8-10	1,1
Ni–P	20,0	550	5,0	20,0	9-11	1,1

Из данных таблиц 1 и 2 видно, что с увеличением концентрации неметаллического компонента в покрытии происходит трансформация структуры от поликристаллической к аморфно-кристаллической и аморфной, наблюдается уменьшение размера зерен (β возрастает в 3-15 раз), увеличивается микротвердость и снижается интенсивность изнашивания покрытий в 2,3-3,7 и 4-28 раз, соответственно. Наиболее низкие значения переходного сопротивления (3,4-4,2 мОм), наилучшая свариваемость покрытия с алюминиевым проводником (P = 8-11 г) и способность к пайке (K = 1,2) наблюдаются для покрытий

Ni–В с 4-8 ат. % бора (табл. 2). Именно эти покрытия нашли широкое применение в производстве изделий приборо- и машиностроения, световой и лазерной техники, оптико-электронной аппаратуры. Для стабилизации значений переходного электрического сопротивления, улучшения паяемости и повышения коррозионной стойкости поликристаллических покрытий Ni–В было предложено наносить на их поверхность тонкую пленку (20-30 нм) золото–кобальт [4]. Разработанный способ нанесения двухслойного покрытия Ni–В/Au–Со является перспективным и менее затратным по сравнению с вакуумными технологиями. Он позволил полностью заменить ранее используемые гальванические покрытия из золота (толщина 3-6 мкм) в производстве изделий измерительной техники (осциллографы, вольтметры, калибраторы, измерители иммитанса, частотомеры, глюкометры и др.) при снижении их стоимости и увеличении надежности при эксплуатации.

Защитно-декоративные химически осажденные покрытия Ni–Р. Для защиты от коррозии и придания сложнопрофилированным деталям из деформируемых сплавов алюминия декоративного внешнего вида разработан техпроцесс химического осаждения покрытия Ni–Р. Предложенный раствор никелирования, в отличие от гостовских составов, стабильно работает при более низкой температуре (80-85 °С); обеспечивает нанесение покрытия с высокой скоростью (25±3 мкм/ч) и постоянным химическим составом (5,6±0,2 вес. % Р) при условии коррекции раствора по убывшим компонентам после каждого цикла осаждения. Покрытия Ni–Р, согласно данным рентгенофазового анализа, в исходном состоянии рентгеноаморфны, имеют микротвердость 430 HV 0,025 и интенсивность весового изнашивания 53 мкг/м. Ускоренные коррозионные испытания в условиях повышенных значений относительной влажности и температуры (93±5 %, 35-40 °С, 30 суток) показали, что изменений внешнего вида, следов коррозионного разрушения при толщине покрытия ≥ 6 мкм зафиксировано не было. Химически осажденные покрытия используются в настоящее время в производстве изделий аэрокосмической техники.

Светопоглощающие покрытия на основе Ni–Р. Посредством обработки поверхности электрохимически или химически осажденных покрытий Ni–Р в окислительной среде получены светопоглощающие покрытия с коэффициентом отражения в видимой области спектра менее 1 % [3]. Изучено влияние различных факторов: концентрации фосфористой кислоты, природы и концентрации органических соединений серы, режимов синтеза на структуру и

морфологию светопоглощающих покрытий, их оптические, механические и коррозионно-защитные свойства. Показано, что при электрохимическом синтезе покрытия Ni–P (содержание фосфора $5,5 \pm 0,5$ вес. %) в присутствии в растворе никелирования таких органических соединений как сахарин или хлорамин Б получено светопоглощающее покрытие с наиболее развитой поверхностью и наиболее низким коэффициентом отражения в видимой области спектра, рис. 1. Методами фотоэлектронной спектроскопии, рентгенофазового анализа и ЯМР-спектроскопии исследован химический и фазовый состав ультратонкой пленки. Установлено, что в исходном состоянии она рентгеноаморфна и состоит из фосфидов никеля переменного состава высокой степени дисперсности.

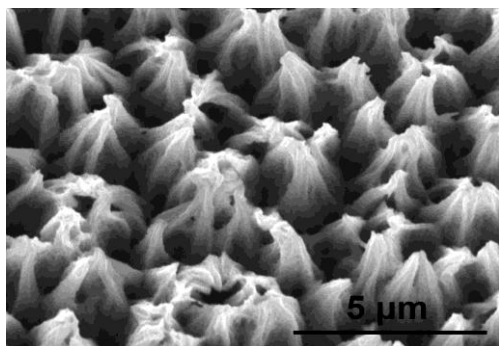


Рисунок 1 – СКАН морфологии поверхности светопоглощающего покрытия



Рисунок 2 – Прибор астроориентации «Датчик звездного неба»

Комплексные испытания светопоглощающего покрытия на устойчивость к воздействию ионизирующих излучений (гамма-излучение, быстрые электроны, солнечное электромагнитное излучение); коррозионную стойкость в условиях повышенных значений относительной влажности и температуры; прочность сцепления с алюминиевыми сплавами, устойчивость к перепаду температур и пониженному давлению, на содержание летучих конденсирующихся веществ при вакуумно-тепловом воздействии, проведенные совместно с ОАО «Пеленг», показали, что оно полностью соответствует требованиям к изделиям аэрокосмической техники.

На опытно-технологическом участке, созданном в лаборатории химии тонких пленок НИИ ФХП БГУ, нанесено светопоглощающее покрытие на диафрагмы, используемые в составе прибора астроориентации «Датчик звездного неба» (НКУ Космос ОАО «Пеленг»), а также на диафрагмы, используемые в датчиках системы ориентации спутника относительно Солнца (наноспутник БГУ

CubeSat-BSU/Sat-1). Оба космических аппарата запущены в космос в 2018 г.

ЛИТЕРАТУРА

1 Bekish, Yu. N. Poznyak S.K., Tsybulskaya L.S., Gaevskaya T.V. Electrodeposited Ni–B alloy coatings: structure, corrosion resistance and mechanical properties // *Electrochim. Acta.* – 2010. Vol. 55, – P. 2223-2230

2 Скопинцев В.Д. Ресурсо- и энергосберегающие технологии автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель–фосфор // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора техн. наук. Москва – 2017. с. 36.

3 Патент 17348 РБ. Способ получения ультрачерных пленок на основе сплава никель–фосфор / Перевозников С.С., Цыбульская Л.С., Позняк С.К. и др. Заявитель и патентообладатель НИИ ФХП БГУ, заявка № а20111118; заявл. 19.08.2011, опубл. 30.08.2013г., БИ №4.

4 Евразийский патент №029374. Способ получения двухслойного функционального покрытия никель–бор/золото–кобальт // Цыбульская Л.С., Перевозников С.С., Шендюков В.С. и др. Заявители и патентообладатели ОАО «Пеленг» и НИИ ФХП БГУ, заявка № 201700010 от 19.09.2017г., опубл. 30.03.2018г., БИ №3.

С.А. Жданок, А.С. Жданок
ООО «Передовые Исследования и Технологии»

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВИНЦОВО- КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Свинцово-кислотные аккумуляторы занимают очень важное место на мировом рынке аккумуляторов благодаря своей безопасности и высокой рентабельности их производства. Они широко используются в различных системах накопления энергии, электромобилях, гибридных электромобилях, источниках бесперебойного питания и в системах хранения вырабатываемой из возобновляемых источников энергии.

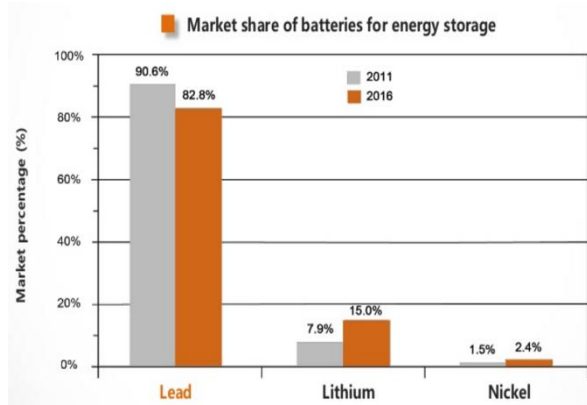
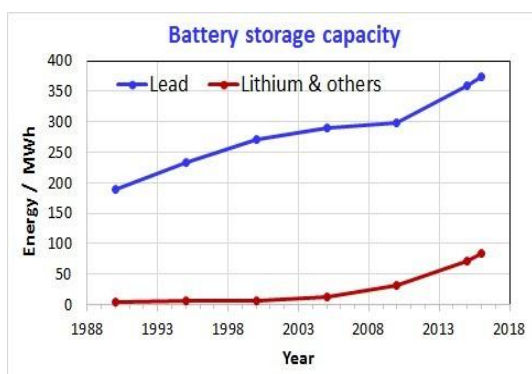


Рисунок 1 – Состояние рынка электро-химических аккумуляторов

Свинцово-кислотные аккумуляторы на сегодня остаются основным типом накопителей энергии, востребованных на рынке химических источников тока. Состояние Рынка Накопителей Энергии иллюстрируется на Рис. 1.

Использование герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов (ГСКА) в гибридных электромобилях и в качестве накопителей энергии для возобновляемых источников энергии предъявляет высокие требования к ГСКА с точки зрения улучшения циклируемости в условиях высокоскоростного заряда с частичным недозарядом. В обзоре (1) было продемонстрировано¹ влияние добавок углерода на снижение сульфатации отрицательных пластин и значительное улучшение циклируемости и заряжаемости ГСКА.

В настоящей работе в качестве добавок к отрицательной активной массе (ОАМ) ГСКА были использованы два типа Углеродные Нанотрукурированных Материалов (УНМ), синтезированных и охарактеризованных в ООО «Передовые Исследования и Технологии»:

многостенные углеродные нанотрубки («Арт-нано» марки НСУ «С» (ТУ БУ 690654933.001.-2011)) и многослойный графен («Арт-нано ГТ» (ТУ ВУ 691460594.004-2017)).

Таблица 1. Характеристики углеродных материалов

«Арт-нано» марки НСУ «С»	«Арт-нано ГТ»
Диаметр – 10-50 нм; Количество стенок – 10-20; $S_{уд}=65 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Толщина слоя – 20-30 нм; Количество слоёв – 20-30; $S_{уд}=40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$

Исследуемые углеродные добавки вводились в количестве 0.5, 1.0, 1.5 мас.% в активную массу отрицательного электрода. Тестирование электродов проводилось в макете свинцово-кислотного аккумулятора. Было получено, что введение углеродных добавок повышает разрядную ёмкость и коэффициент использования активной массы отрицательного электрода на 10-15%.

Результаты совместных испытаний элементарной ячейки ГСКА с добавлением УНМ «Арт-нано» марки НСУ «С» в отрицательную активную массу в Саратовском Исследовательском Государственном Университете (кафедра профессора И.А.Казаринова) представлены на Рис.2

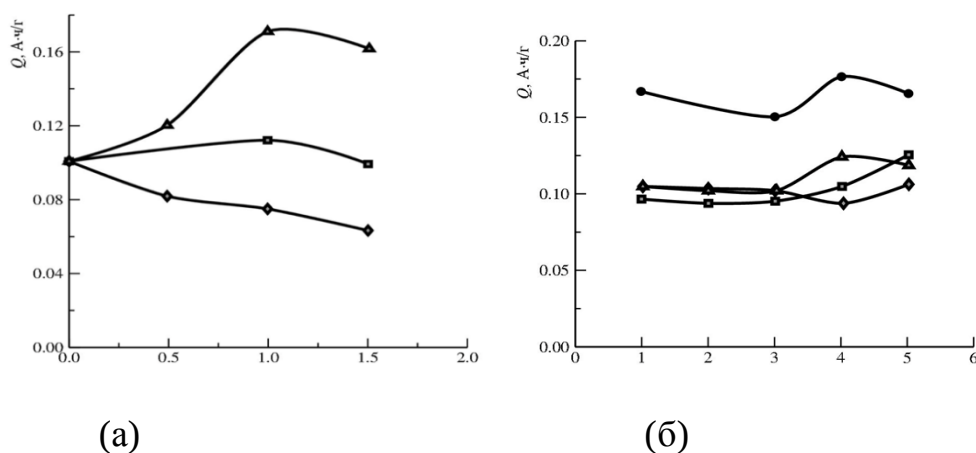


Рисунок 2 – Зависимость разрядной ёмкости от процентной концентрации УНМ (а) и от номера цикла разряда/заряда для электродов с содержанием углеродной добавки в ОАМ - 1% (б): контрольный вариант (♦), графит «ГСК-2» (■), графит «RFL-M 99.95» (▲), углерод НСУ «С» (●). $I_{разр} = 40$ мА

ЛИТЕРАТУРА

1. Moseley P. T., Rand D. A.J., Davidsonc A., Monahov B. J. Energy Storage, 2018, **19**, 272.

Д.В. Мазурова, к-т техн. наук,
mazurova@muctr.ru

А. А. Абрашов, доц., к-т техн. наук,
aabrashov@muctr.ru

Н. С. Григорян, доц., к-т хим. наук,
ngrig108@mail.ru

Т. А. Ваграмян, проф., д-т тех. наук,
vagramyan@muctr.ru

Д.Д. Сарлыбаева,
mazurova@muctr.ru

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РАСТВОР КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Значительное распространение процессов фосфатирования обусловлено возможностью получения широкого спектра необходимых функциональных свойств фосфатных слоев (адгезионных, антифрикционных, изоляционных, противокоррозионных), стабильностью характеристик получаемых покрытий и простотой реализации процесса их нанесения [1-5]. Фосфатирование является энергоемким процессом, рабочие температуры традиционно используемых в промышленности растворов фосфатирования достигают 85 °С [4].

Для обработки стальных изделий с целью межоперационного хранения был разработан низкотемпературный процесс фосфатирования. Эффективность разрабатываемого процесса оценивалась в сравнении с широко применяющимся в России раствором на основе концентрата КФ-7 с предварительной активацией стальной поверхности в суспензии активатора АФ-4 на основе мелкодисперсного фосфата титана.

Выбор основных компонентов низкотемпературного раствора для образования кристаллических фосфатных покрытий сделан на основе результатов анализа многочисленных научных разработок [5]. Установлено, что процесс фосфатирования без ухудшения характеристик покрытий можно проводить при температурах, близких к комнатной. Введение в состав раствора сульфата церия (IV) позволяет существенно снизить рабочие температуры процесса, а при совместном введении добавок сульфата церия и гидроксиламина наблюдается синергетический эффект увеличения скорости процесса фосфатирования. Разработан состав раствора фосфатирования, содержащий: ZnO – 10 г/л, H_3PO_4 - 19 г/л, HNO_3 – 8 г/л, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ –

0,3 г/л, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 г/л, NH_2OH – 2,0 г/л, позволяющий при наличии предварительной стадии активации в промышленном активаторе АФ-4 осаждать при 22-30 °С кристаллические фосфатные покрытия удельной массой свыше 5 г/м² с защитной способностью по Акимову (ЗСА) 80-150 сек.

Установлено, что в течение 10 минут при температуре 22-30 °С в растворе осаждаются кристаллические фосфатные покрытия, которые по коррозионной стойкости и защитным свойствам превышают характеристики покрытий, полученных в традиционном промышленном растворе КФ-7, работающем при 70 °С.

Электронные фотографии поверхности покрытий, осажденных в присутствии сульфата церия (IV) и гидроксиламина в растворе фосфатирования и в растворе КФ-7, представлены на рисунке 1.

На фотографиях видно, что в присутствии сульфата церия (IV) и гидроксиламина в растворе при температуре 22 °С формируются кристаллы фосфатов меньшего размера, чем в растворе КФ-7, при температуре 70 °С.

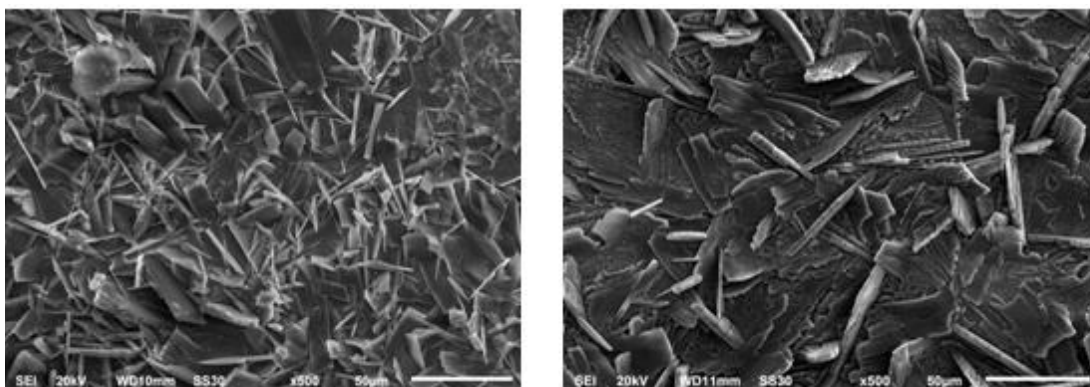


Рисунок 1 – Электронные фотографии при увеличении x500 поверхности фосфатных покрытий, сформированных в растворах:

- а – ZnO – 10 г/л, H_3PO_4 – 19 г/л, HNO_3 – 8 г/л, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,3 г/л, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0,2 г/л, NH_2OH – 2,0 г/л, температура 22 °С;**
б – КФ-7, температура 70 °С

Показано, что введение в раствор фосфатирования сульфата четырехвалентного церия в количестве 0,2 г/л и при температуре 70 °С способствует существенному увеличению защитной способности по Акимову полученных фосфатных покрытий по сравнению с покрытиями, осажденными из раствора КФ-7. ЗСА исследуемых покрытий более чем в 3 раза превышает ЗСА покрытий, полученных в растворе КФ-7 (ЗСА 45 с), что также связано с осаждением более

мелкокристаллических и менее пористых осадков. Предполагается, что в процессе фосфатирования микрочастицы дисперсной фазы нерастворимых соединений церия, адсорбируясь на обрабатываемой поверхности, формируют новые центры кристаллизации, способствующие измельчению растущих зерен фосфатов и уплотнению образующихся покрытий, что снижает их пористость и повышает защитные характеристики.

Установлено, что размер кристаллов фосфатных покрытий, осажденных из исследуемого раствора при различных температурах практически постоянен, увеличение температуры от 22 до 70 °С не приводит к росту размера зерна. При этом наблюдается некоторое увеличение удельной массы фосфатных слоев от 4,5 до 6,0 г/м².

Результаты коррозионных испытаний пропитанных маслом фосфатированных в исследуемых растворах образцов представлены на рисунке 2. Коррозионное поражение образцов оценивалось по шкале, по которой балл 10 соответствовал полному отсутствию коррозии, а балл 0 - коррозии всей поверхности образца. Установлено, что фосфатные покрытия, нанесенные из разработанного раствора в отсутствие гидроксиламина при температуре 70-60°С и с гидроксиламином при 30-20°С, соответствуют максимальному баллу (10) по данной шкале.

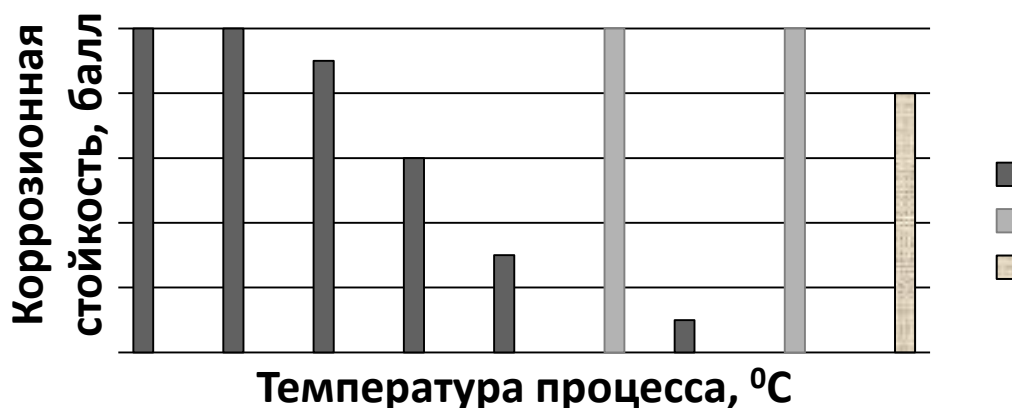


Рисунок 2 – Результаты коррозионных испытаний в 3% растворе NaCl в течение 6 часов при температуре 25°С пропитанных маслом фосфатированных стальных образцов в растворах:

- 1 – ZnO – 10 г/л, H₃PO₄– 19 г/л, HNO₃ – 8 г/л, FeCl₃·6H₂O – 0,3 г/л, Ce(SO₄)₂·4H₂O – 0,2 г/л
- 2 – ZnO – 10 г/л, H₃PO₄– 19 г/л, HNO₃ – 8 г/л, FeCl₃·6H₂O – 0,3 г/л, Ce(SO₄)₂·4H₂O – 0,2 г/л, NH₂OH– 2,0 г/л
- 3 – КФ-7

Корректировку фосфатирующего раствора проводили при помощи корректирующего концентрата, состав которого был рассчитан на основании данных расходования компонентов раствора на образование фосфатного слоя, осаждение шлама в объеме ванны и унос рабочего раствора с обрабатываемыми деталями.

При корректировке раствора расчетным количеством корректирующего концентрата (после обработки каждой $0,2 \text{ м}^2$ поверхности на литр раствора) в ходе длительной эксплуатации было показано, что концентрация слоеобразующих ионов, свободная и общая кислотности фосфатирующего раствора, а также масса фосфатного слоя и масса стравившегося металла остаются постоянными, формируются качественные мелкокристаллические покрытия с хорошими защитными характеристиками.

Таким образом, разработан энергоресурсосберегающий процесс кристаллического фосфатирования стали, позволяющий формировать кристаллические фосфатные слои с высокими защитными свойствами. Значительное уменьшение энергопотребления достигается за счет снижения до $20-30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ рабочей температуры раствора фосфатирования.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 015-2018»

ЛИТЕРАТУРА

1. Peng-Tao. Establishment of Environmentally Acceptable Room-Temperature Phosphating Process and Evaluation of Corrosion Resistance of Phosphating Coating// Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. No.9.p. 134-137.
2. Zarras P, Stenger-Smith J D. Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/ Alloys. Intelligent Coatings for Corrosion Control. 2015. 59.
3. Elshami A A, Bonnet S, Khelidj A, Sail L. Novel anticorrosive zinc phosphate coating for corrosion prevention of reinforced concrete. European Journal of Environmental and Civil Engineering. 2017. 21(5). 572.
4. Kai An , Chengqiang An, Chuanning Yang , Yongquan Qing , Yan Shang1 , Changsheng Liu. Effect of Phosphating and Post-sealing on the Corrosion Resistance of Electro - galvanized steel. International Journal of Electrochemical Science. 2017. 12 p. 2102 – 2111.
5. Абрашов А.А., Чамашкина Н.Н., Юрьева Г.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Совершенствование технологии нанесения фосфатных слоев. Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т.ХІХ, № 4, с. 41-46.

Л.С. Цыбульская¹, канд. хим. наук,
С.С. Перевозников¹, научн. сотр.,
А.М. Лойша¹, стажер мл. научн. сотр.,
В.С. Шендюков¹, мл. научн. сотр.,
В.А. Кукареко², нач. центра, профессор

¹НИИ физико-химических проблем БГУ, Минск,

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ Ni–P

Процесс автокаталитического восстановления никеля гипофосфитом (химическое никелирование) востребован для защиты от коррозии сложнопрофилированных деталей из деформируемых сплавов алюминия в производстве изделий авиа- и аэрокосмической техники. Получаемые этим методом покрытия обладают рядом достоинств: высокой равномерностью распределения покрытия в трудно доступных местах (глухие отверстия, глубокие резьбовые соединения), повышенной износо- и коррозионной стойкостью [1, 2]. Однако широкое применение процесса химического никелирования по сравнению с электрохимическим процессом осаждения никеля сдерживается из-за ряда нерешенных проблем: невысокой плотности загрузки (1-2 дм²/л), недостаточной стабильности используемых растворов никелирования, высокой температуры проведения процесса (90-95 °С), потерей каталитической активности раствора при его хранении и эксплуатации, приводящей к частой замене используемого раствора на свежеприготовленный. Это в свою очередь приводит к непроизводительному расходу химикатов и дополнительной нагрузке на очистные сооружения. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных химическому никелированию [1-3], проблема нанесения покрытия Ni–P с высокой адгезионной прочностью на деформируемые сплавы алюминия остается пока не решенной. Для улучшения прочности сцепления покрытия с алюминием осуществляют термическую обработку (отжиг) образцов при 290 °С в течение часа. Однако исследования влияния температуры термической обработки на состав и структуру покрытий, а также на их свойства носят фрагментарный характер.

Целью данной работы является исследование влияния температуры отжига на структуру и физико-механические свойства химически осажденных покрытий Ni–P.

Покрытие наносили на пластины из сплавов алюминия из раствора состава г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 33,7; малоносовая кислота – 18,7; глицин – 10; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 38,9; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,4; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,003; pH – 6,00 при температуре 85 °С, непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки, плотность загрузки 1 дм²/л, время осаждения 60 минут. Структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом при повышенных температурах. Съемку рентгенограмм проводили с помощью дифрактометра Empyrean по точкам с шагом 0,01 град. в CuK_α излучении. Химический состав покрытия определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрофотометра Epsilon 1. Термостимулируемые превращения покрытий изучали с помощью калориметра STA 449 UPITER. Нагрев образцов проводили в атмосфере азота со скоростью 10 град./мин до 500 °С. Измерение микротвердости осуществляли на твердомере Durascan 20 при нагрузке на индентор 25 г. Триботехнические испытания в режиме трения без смазочного материала проводили на автоматизированном трибометре АТВП.

Малонатно-глицинатный раствор никелирования выбран в качестве объекта исследования в связи с тем, что он обеспечивает высокую скорость осаждения (21 ± 1 мкм/ч) при достаточно невысокой температуре (85 °С); позволяет использовать плотность загрузки до 5 дм²/л, стабилен при эксплуатации и хранении [3]. Осаждаемое из него покрытие при вышеуказанных условиях содержит $7,3 \pm 0,1$ вес. % фосфора, $0,8 \pm 0,1$ вес % меди, имеет декоративный внешний вид.

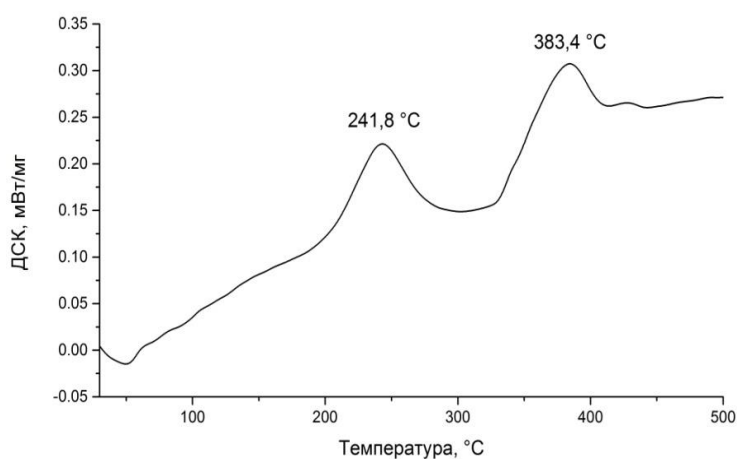


Рисунок 1 – Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии покрытия Ni–P

Влияние температуры на фазовые переходы, происходящие в покрытии, иллюстрируют кривые ДСК, представленные на рис. 1. Наблюдается два экзотермических пика: при температурах 241,8 и

383,4 °С, которые связаны с фазовыми переходами, о чем свидетельствуют представленные в таблице и на рис. 2 результаты рентгенофазового анализа. Свежеосажденное покрытие имеет аморфную структуру, о чем свидетельствует наличие на рентгеновской дифрактограмме широкого максимума-гало рассеянного излучения в интервале углов $2\theta = 40-50$ град. (рис. 2, а). Регистрация на рентгеновских дифрактограммах рефлексов от алюминиевой подложки связана с тем, что эффективная глубина рассеивающего рентгеновские лучи слоя превышает толщину осажденного покрытия. Микротвердость исходного покрытия составляет 430 HV 0,025, интенсивность массового изнашивания $I_q = 53$ мкг/м. Термическая обработка покрытия при 250 °С приводит к его частичной кристаллизации: на дифрактограмме, наряду с аморфной составляющей, регистрируются рефлексы 111 и 222 от Ni (рис. 2, б). Параметр кристаллической решетки никелевой фазы покрытия составляет $a=3,547$ Å, что существенно превышает значение параметра ГЦК никеля ($a=3,524$ Å). Указанный факт может быть связан с образованием метастабильного твердого раствора фосфора в никеле внедрено-замещенного типа [4]. Дополнительный вклад в увеличение a может вносить термическое расширение кристаллической решетки при нагреве. Величина физического уширения составляет $\beta_{111}=23,4 \cdot 10^{-3}$ рад. (табл.), микротвердость покрытия после отжига при 250 °С увеличивается до 670 HV 0,025, а интенсивность массового изнашивания уменьшается до 17 мкм/м. Отжиг при 400 °С приводит к распаду метастабильного твердого раствора с формированием фазы фосфида никеля Ni_3P и кристаллизации фазы Ni с $a=3,550$ Å (рис. 2, в). После охлаждения покрытия до комнатной температуры не происходит изменения его фазового состояния, однако параметр решетки уменьшается до 3,537 Å в отсутствие фактора термического расширения, но остается выше параметра решетки Ni. Данное обстоятельство нельзя объяснить присутствием фосфора в никеле, так как он участвует в образовании фазы Ni_3P . Об этом же свидетельствует и низкое значение

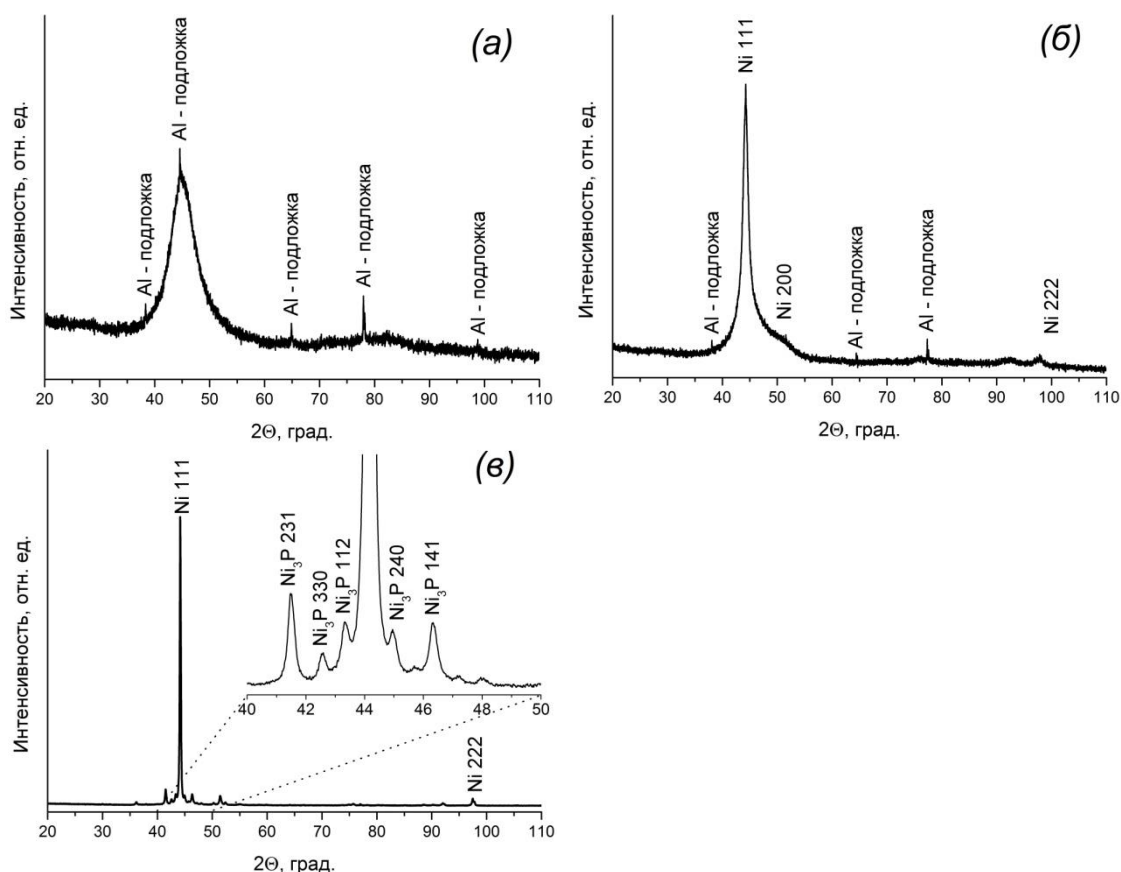


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы $\text{CuK}\alpha$ от свежееосажденного покрытия Ni–P (а) и от покрытий, нагретых до температуры 250 °С (б), 400 °С (в)

Таблица – Значения параметра кристаллической решетки (a), величина физического уширения (β_{111}) рентгеновской дифракционной линии 111 от покрытия Ni–P до и после отжига при различных температурах

Температура отжига, °С	Температура записи рентгенограммы, °С	Структура	a , Å	$\beta_{111} \cdot 10^3$, рад.
–	25	аморфная	–	–
250	250	аморфно-кристаллическая фаза Ni	3,547	23,4
400	400	кристаллические фазы Ni и $\text{Ni}_3\text{P}_{1-\delta}$	3,550	3,0
400	25		3,537	

Физического уширения ($\beta_{111} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ рад.) нехарактерное для твердого раствора фосфора в никеле. По-видимому, увеличение параметра решетки связано с присутствием в ней атомов меди. Фаза фосфида никеля с тетрагональной решеткой характеризуется полным набором характерных рефлексов на дифрактограмме (рис. 2, в). Однако все рефлексы фазы Ni_3P несколько сдвинуты в область

меньших углов (на $2\theta=0,3-0,5$ град.) по сравнению с литературными данными. Причиной возрастания параметра решетки фазы Ni_3P может являться отклонение ее от стехиометрического состава, а именно – недостаточное содержание в ней фосфора. Поэтому новая фаза с некоторым дефицитом фосфора обозначена как $\text{Ni}_3\text{P}_{1-\delta}$. Отжиг покрытия при 400°C приводит к дальнейшему росту его микротвердости до $740\text{ HV }0,025$ и уменьшению I_q до 13 мкг/м .

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что отжиг покрытия Ni-P приводит к изменению его структуры: переходу из аморфного состояния в аморфно-кристаллическое при 250°C и кристаллическое с образованием фазы $\text{Ni}_3\text{P}_{1-\delta}$ при 400°C . Изменение структурного состояния покрытия Ni-P приводит к улучшению его физико-механических свойств: повышению микротвердости в $1,6-1,7$ раза и износостойкости в $3-4$ раза.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ногин М.И., Карелин А.В. и др. Совершенствование процесса химического никелирования // Труды ЦНИИТМАШ. 1991. – С. 121-130.
- 2 Скопинцев В.Д., Моргунов А.В., Винокуров Е.Г. Повышение производительности процесса химического никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2016. №3. – С. 26-31.
- 3 Винокуров Е.Г., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных медью // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, №8. – С. 859-863.
- 4 Перевозников С.С., Цыбульская Л.С. и др. Исследование структуры и свойств электрохимически осажденных покрытий на основе никеля, фосфора и серы // Вестник БГУ, сер. 2. – 2016, №3. – С. 21-28.

А.Н. Серов, А.В. Хими́на, Н.С. Григорян,
Т.А. Ваграмян, Н.В. Демчишина
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

СООСАЖДЕНИЕ МЕДИ И ЦИНКА ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ БЕСЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Гальваническое латунное покрытие часто применяют для защиты изделия от коррозии, в декоративных целях, а также для обеспечения прочного сцепления деталей из стали и алюминия с

резиной. Основными компонентами латуни являются медь и цинк в различных процентных соотношениях. Сплав, содержащий от 67% до 73% меди, чаще всего используется в качестве адгезионного слоя на стали при ее при обрезинивании [1, 2].

В настоящее время для нанесения латунных покрытий наиболее широко применяются цианидные электролиты. Несмотря на хорошие технологические характеристики цианидных электролитов латунирования, их применение ограничено в связи с высокой токсичностью. Известные бесцианидные электролиты латунирования не получили широкого практического применения в связи с низкой стабильностью, плохой воспроизводимостью результатов, сильной зависимостью состава сплава от катодной плотности тока.

Анализ научно-технической литературы и патентных данных показал, что перспективной альтернативой цианидным являются электролиты на основе фосфорорганических лигандов. Преимуществом таких электролитов является их экологичность по сравнению с цианидными электролитами латунирования. Настоящая работа посвящена изучению закономерностей совместного осаждения цинка и меди из электролитов, содержащих фосфорорганические лиганды.

В качестве базы для исследования использовался цинкатный электролит, в который вводился фосфорорганический комплекс меди [3]. Составы электролитов приведены в табл. 1

Таблица 1 Составы электролитов

	1	2	3
Zn^{2+} , моль/л	0,1	0,1	0,1
Cu^{2+} , моль/л	0,0077	0,016	0,023
Zn^{2+}/Cu^{2+}	13,0	6,5	4,0
ЛФО-2, моль/л	0,049	0,098	0,146
pH	13,0 – 13,5		

Для указанных составов была определена зависимость состава формирующихся покрытий от катодной плотности тока при различных температурах раствора (рис. 1). Как видно из приведенных зависимостей наибольшая стабильность состава сплава в исследованном диапазоне плотностей тока ($0,5 - 2,5 \text{ А/дм}^2$) характерна для отношения $Zn^{2+}/Cu^{2+}=13$ (электролит 1). Содержание меди в покрытии в этом случае колеблется в интервале 5-22%. Покрытия, соответствующие по составу желтой латуни, осаждаются при снижении отношения Zn^{2+}/Cu^{2+} до 4 (электролит 3) в диапазоне плотностей тока $0,5 - 1,0 \text{ А/дм}^2$.

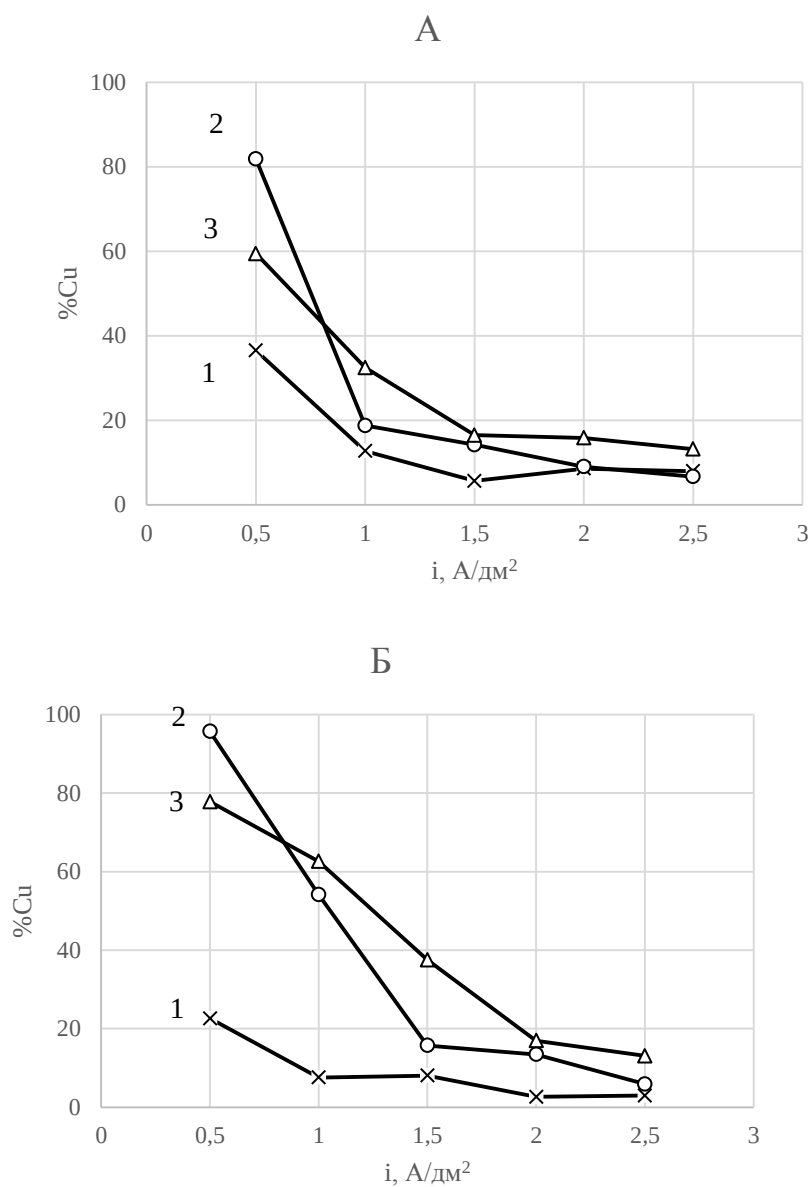


**Рисунок 1 Зависимость состава сплава от катодной плотности
тока**

А – 20°C; Б – 50°C. $\text{Zn}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$: 1 – 13,0; 2 – 6,5; 3 – 4,0

Катодные поляризационные кривые (КПК) осаждения сплава и индивидуальных металлов в электролите 3 приведены на рис. 2.

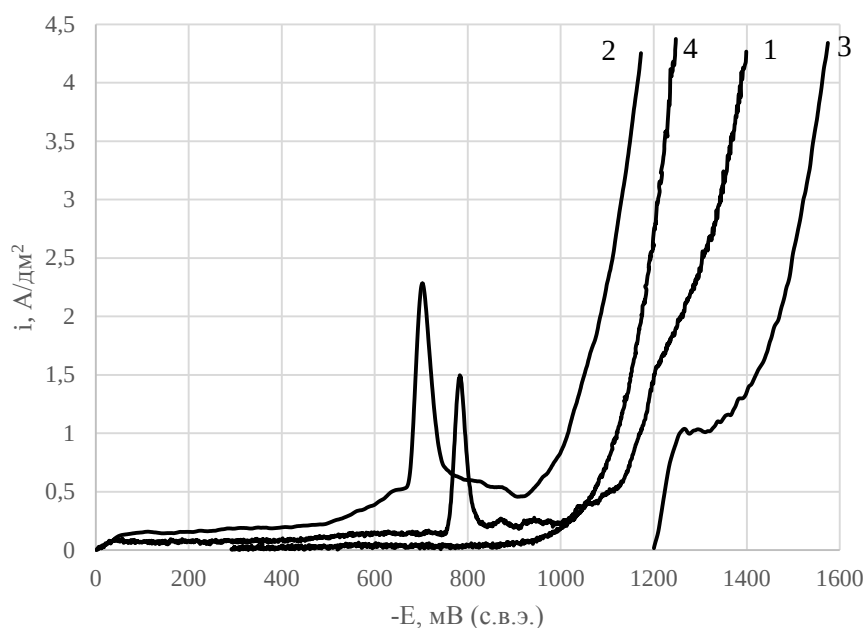


**Рисунок 2 Катодные поляризационные кривые осаждения сплава (1), меди (2), цинка (3) и выделения водорода (4) 50⁰С
 $\nu - 1,0$ мВ/с**

На КПК виден пик плотности тока в области потенциалов -700..-800 мВ (рис.2, кр.1, 2). По-видимому, это не связано с электрохимическими превращениями лигандов, поскольку на кривой, полученной в фоновом электролите (рис. 2, кр. 4) такой пик отсутствует. Вероятно, наличие пиков на кривых осаждения меди (рис.2, кр.2) и сплава (рис.2, кр.1) отражает разряд меди из менее координированных комплексов.

Таким образом установлено, что щелочной электролит латунирования на основе фосфорорганического лиганда позволяет осаждать покрытия желтой латуны. Совершенствование данного электролита следует вести в направлении расширения рабочего диапазона плотностей тока за счет оптимизации состава раствора и технологических параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синдеев Ю.Г., Гальванические покрытия. Феникс, 2000 – 256 с.
2. Монография / Н.Б. Березин, Н.В. Гудин, А.Г. Филиппова, В.В. Чевела, Ж.В. Межевич, Э.Д. Яхьяев, К.А. Сагдеев. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений— Казань, КГТУ, 2006. — 276 с.

3. Патент RU 2652328 C1. Электролит для электролитического осаждения меди. Приоритет 06.07.2017. Опубликовано 25.04.2018

Е.А. Щербина, А.А. Абрашов,
Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян
РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЧЕРНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Светопоглощающие покрытия применяются в электронно-оптических системах, в приборостроении для снижения рассеянного светового фона, а также при изготовлении приемников излучения, преобразователей солнечной энергии в тепловую, устройств оптической обработки информации и т.д.

Черными никелевыми покрытиями в литературе, как правило, называют никелевые покрытия, содержащие сульфиды никеля и цинка, придающие им черный цвет за счет поглощения электромагнитного излучения в видимой области спектра. Дополнительным фактором, влияющим на светопоглощение является микрошероховатость покрытия. [2-4]. Недостатками применяемых процессов т.н. чёрного никелирования являются низкая коррозионная стойкость, низкая износостойкость формирующихся покрытий, а также их слабое сцепление с металлом основы, особенно в случае нанесения на сталь. Как правило, перед осаждением чёрного никельсодержащего покрытия предварительно наносят подслои меди или матового никеля. Толщина чёрного слоя не превышает 0,5-1,0 мкм.

В литературе имеются малочисленные данные по влиянию концентрации исходных компонентов на состав и свойства получаемого покрытия, механизм формирования черного «никеля» детально не исследован.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса получения черных никельсодержащих гальванических покрытий. С учетом литературных сведений в качестве базового раствора был выбран сульфатный электролит никелирования состава (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 90-110; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 10-20; H_3BO_3 – 20-30, $\text{pH} = 4,5-5,5$ температура электролита 50°C [2]. Для получения черных покрытий в данный электролит вводили соединения цинка (в виде $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и серы (в виде NH_4CNS – 15)

Экспериментально установлено, что максимально широкий диапазон плотностей тока (0,5-3,5 А/дм²), в котором удается осаждать компактные черные покрытия, соответствует содержанию в электролите 30-50 г/л сульфата цинка и 15 г/л роданида аммония.

Выявлено, что оптимальным диапазоном pH, в котором осаждаются черные покрытия, является интервал 4,5-5,5ед. Следует отметить, что при pH более 5,5 покрытия не формируются вовсе, а в электролите образуется белый рыхлый осадок.

Исследования защитной способности и износостойкости покрытий, осажденных в вышеописанных условиях показали, что по коррозионной стойкости и стойкости к истиранию они уступают черным хромовым покрытиям (табл.1).

Таблица 1 Стойкость к истиранию и защитная способность черных покрытий

Результат испытаний	Покрывтие		
	Ni _I	Ni _{II}	Cr
Стойкость к истиранию, количество циклов до полного истирания Пк	3000	9000	13000
Время до появления первых продуктов коррозии основы, ч	50	90	120

Ni_I – покрытия получены в одну стадию; Ni_{II} – покрытия получены в 2 стадии

Была исследована возможность улучшения указанных характеристик за счет изменения токового режима в процессе осаждения. В частности исследована возможность осаждения черных никельсодержащих покрытий с применением ступенчатого режима изменения тока [5]. Данный способ нанесения покрытия основан на осаждении первого слоя светлого никеля и последующего слоя “чёрного” в одном и том же электролите при различной плотности тока. Предполагается, что на первой стадии (при относительно низких плотностях тока) происходит осаждение светлого никеля, обеспечивающего сцепление с подложкой, а на второй - при более высоких плотностях тока на этот слой осаждается черное покрытие.

Установлено, что стойкость к истиранию черных никельсодержащих покрытий, нанесенных ступенчатым способом, гораздо выше стойкости к истиранию черных хромовых покрытий, а также черных никельсодержащих покрытий, нанесенных в одну стадию: количество циклов до истирания возрастает с 3000 до 9000 циклов, а защитная способность с 50 – до 90 часов.

С помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии установлено, что осажденные в одну стадию черные покрытия

содержат в основном никель (58 %), цинк (30 %) и серу (12 %). При осаждении никеля ступенчатым способом покрытие в основном состоит из цинка (59 %), никеля (28 %) и серы (13 %).

С помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии удалось установить, в виде каких соединений определяемые элементы представлены в покрытии. Установлено, что покрытие в основном состоит из металлического никеля, а также сульфидов никеля и цинка.

Установлено, что черное покрытие, полученное в одну стадию при постоянной плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$, имеет шероховатость $R_a = 0,262 \text{ мкм}$.

Что касается ступенчато осажденных покрытий, то сначала при низких плотностях тока ($0,02\text{-}0,04 \text{ А/дм}^2$) осаждаются покрытия с шероховатостью $R_a = 0,053 \text{ мкм}$. При увеличении плотности тока до $0,2 \text{ А/дм}^2$ происходит некоторое возрастание шероховатости до $R_a = 0,086 \text{ мкм}$, а далее, после скачкообразного увеличения плотности тока до $1,5 \text{ А/дм}^2$, шероховатость осаждающегося черного покрытия увеличивается в 26 раз и составляет $2,233 \text{ мкм}$ (рис 1).

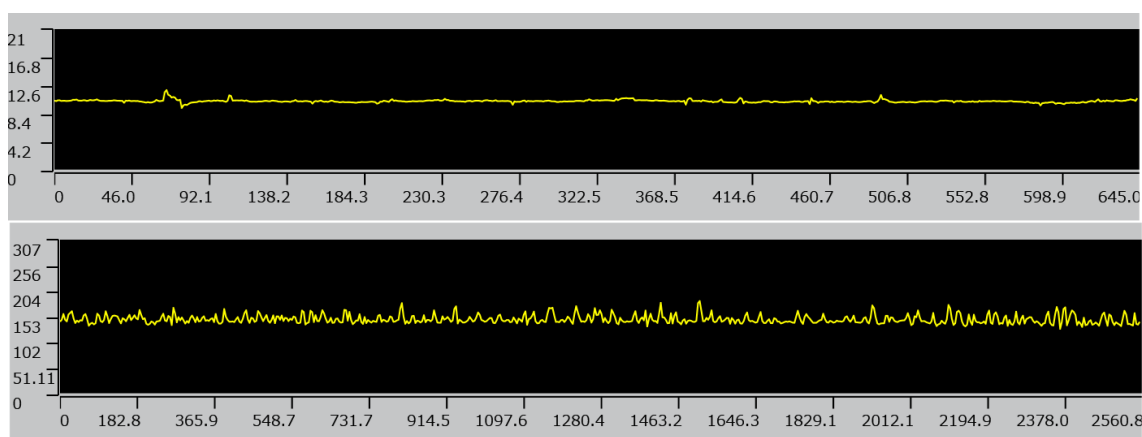


Рисунок 1 – Профилограмма поверхности стального образца до (а) и после (б) нанесения покрытия

При высоких значениях R_a поверхности поглощение ею света начинает преобладать над отражением, а зеркальное отражение полностью замещается диффузным рассеянием. Вследствие таких оптических явлений покрытие воспринимается как матовое покрытие черного цвета.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 016-2018.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руденко М.Ф., Кравцов Е.Е., Идиатулин С.А. Эффективные поверхности гелиоприемных устройств // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 1998. № 7. С. 33-35.
2. J. Takadoum Black coatings: a review // The European physical journal applied physics. 2010. № 52. P 30401 (p1-p7).
3. N. Karuppiyah, S. John, S. Natarajan, V. Sivan, Bull. Electrochem. 18, 295 (2002)
4. S. John, N. Karuppiyah, in Proc. VIII Tamil Sciences Congress, MS University, Tirunelveli. 1998, p. 57
5. Сидельникова С.П., Ющенко С.П., Дикусар А.И., Морфология, структура и состав покрытий при электроосаждении «Черного Никеля» // Электронная обработка материалов. 2009. №4. С. 93-101.

УДК 621.785.5

П.Н. Белкин¹, проф., д-р техн. наук,
С.А. Кусманов¹, доц., д-р техн. наук,
С.А. Силкин¹, канд. техн. наук,
Б.Л. Крит², проф., д-р техн. наук,
В.С. Белкин², аспирант

¹Костромской государственный университет, Кострома,

²Московский авиационный институт, национальный исследовательский университет, Москва

АНОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ БОРОАЗОТИРОВАНИЕ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

В данной работе исследовалась возможность одновременного анодного насыщения стали 20 азотом и бором в водном растворе нитрата аммония (5 масс. %), хлорида аммония (10 масс. %) и борной кислоты (3 масс. %). Насыщение при 650–950 °С с последующей закалкой в электролите приводит к образованию нитридно-мартенситной структуры, поскольку диффузия азота существенно понижает температуру аустенитизации. Рентгеноструктурный анализ показал наличие оксидов (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeO) и нитрида железа Fe_3N (при 800 °С) в модифицированном слое, но не позволил обнаружить присутствие боридов. Наличие бора в поверхностном слое установлено с помощью ядерного обратного рассеяния протонов. Максимальное количество 13 ат. % бора достигается после обработки при 900 и 950 °С. Концентрация азота при этих температурах

составляет 11 ат. %. При температурах свыше 950 °С рост диффузионного слоя, содержащего бориды и нитриды, прекращается из-за интенсивного оксидирования и торможения диффузии толстым оксидным слоем. При 1000 °С наблюдается рост зерен до 50 мкм.

Плавное убывание микротвердости указывает на диффузионное происхождение мартенсита (рис. 1), который образовался там, куда проникли атомы азота. Чем выше температура обработки (до 1000 °С), тем толще упрочненный слой. Снижение твердости у поверхности образца обусловлено образованием менее твердых фаз (оксидов железа, нитрида Fe_3N и остаточного аустенита), что типично для анодной электролитно-плазменной обработки. Наибольшая микротвердость до 1180 HV и максимальная толщина слоя 160 мкм достигаются при 900 °С, что можно объяснить наличием мартенсита и боридов железа.

Изменение шероховатости поверхности определяется совокупным действием анодного растворения, способного сгладить выступы, и высокотемпературного окисления. Оксидный слой может не только заполнять впадины на поверхности образца, но и растрескиваться с образованием новых выступов и углублений. Благоприятное сочетание растворения и окисления наблюдается после бороазотирования при 700 и 750 °С, когда параметр R_a уменьшается от 1,0 мкм у контрольного образца до 0,65 мкм у обработанных. При более высоких температурах очевидна тенденция не только к росту толщины оксидного слоя, но и к увеличению шероховатости поверхности.

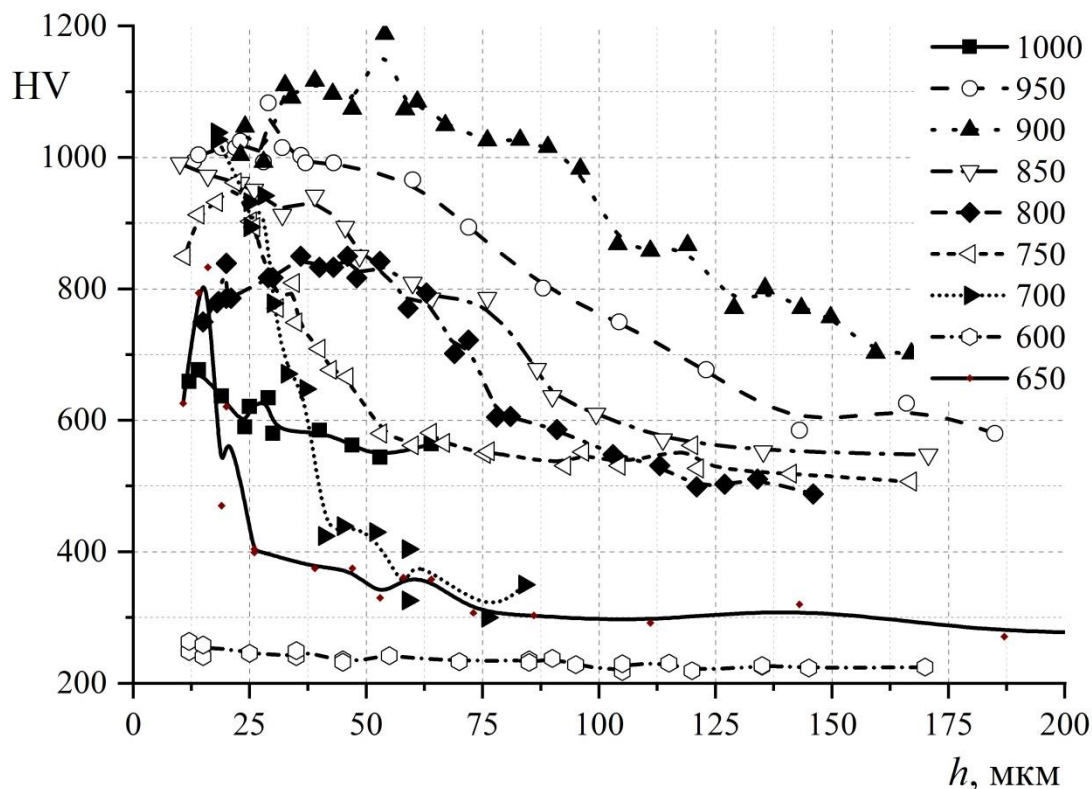


Рисунок 1 – Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 20 после бoroазотирования при различных температурах

Снижение шероховатости поверхности достигается после дополнительного электролитно-плазменного полирования в растворе сульфата аммония (5 масс.%) при напряжении 350 В и температуре электролита 80 °С. После 2 мин полирования шероховатость бoroазотированной поверхности снижается в 1,4–1,7 раз.

Трибологические свойства образцов изучались на трибометре по схеме «шарик-по-диску» в условиях сухого трения при нагрузке 3 и 5 Н, скорости скольжения 0,2 м/с при комнатной температуре. Контртелом служил шарик диаметром 6,35 мм из корунда, диаметр дорожки трения составлял 8 мм, а путь трения – 240 м. Рыхлая часть оксидного слоя перед испытаниями удалялась наждачной бумагой 2000Grit. Массовый износ определялся взвешиванием, а объемный рассчитывался по усредненной, для одного образца, площади поперечного сечения дорожки трения.

Обнаружено, что повышение температуры бoroазотирования приводит к некоторому росту коэффициента трения образцов, хотя видимой зависимости не наблюдается. Влияния микротвердости на коэффициент трения выявлено не было. Следовательно, величина коэффициента трения определяется прирабатываемостью поверхностного слоя. Как правило, увеличение нагрузки влечет за

собой некоторое повышение коэффициента трения, что указывает на отсутствие режима чисто упругого контакта.

Износостойкость образцов после бороазотирования выше, чем у необработанных, практически во всём изученном диапазоне температур до 1000 °С (рис. 2). В интервале от 700 °С до 900 °С массовый износ образцов примерно одинаковый и в среднем в 5 раз меньше, чем у необработанных образцов.

Отметим, что бороазотирование без закалки при 600 °С, даёт больший эффект, чем закалка от 1050 °С, поскольку в последнем случае образуется гораздо более шероховатая поверхность, что способствует увеличению износа. Корреляция износа с микротвердостью также не выявлена. Аналогичные результаты показывают результаты измерения объемного износа.

Коррозионная стойкость образцов оценивалась потенциодинамическими поляризационными кривыми в водном растворе хлорида натрия (3,5%). Повышение коррозионной стойкости обнаружено при всех температурах бороазотирования. Наилучший результат достигается после насыщения при 900 °С, когда плотность тока коррозии уменьшается в 4,8 раза по сравнению с необработанными образцами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету. Анализ элементного и фазового состава слоя выполнен соавторами из Московского авиационного института.

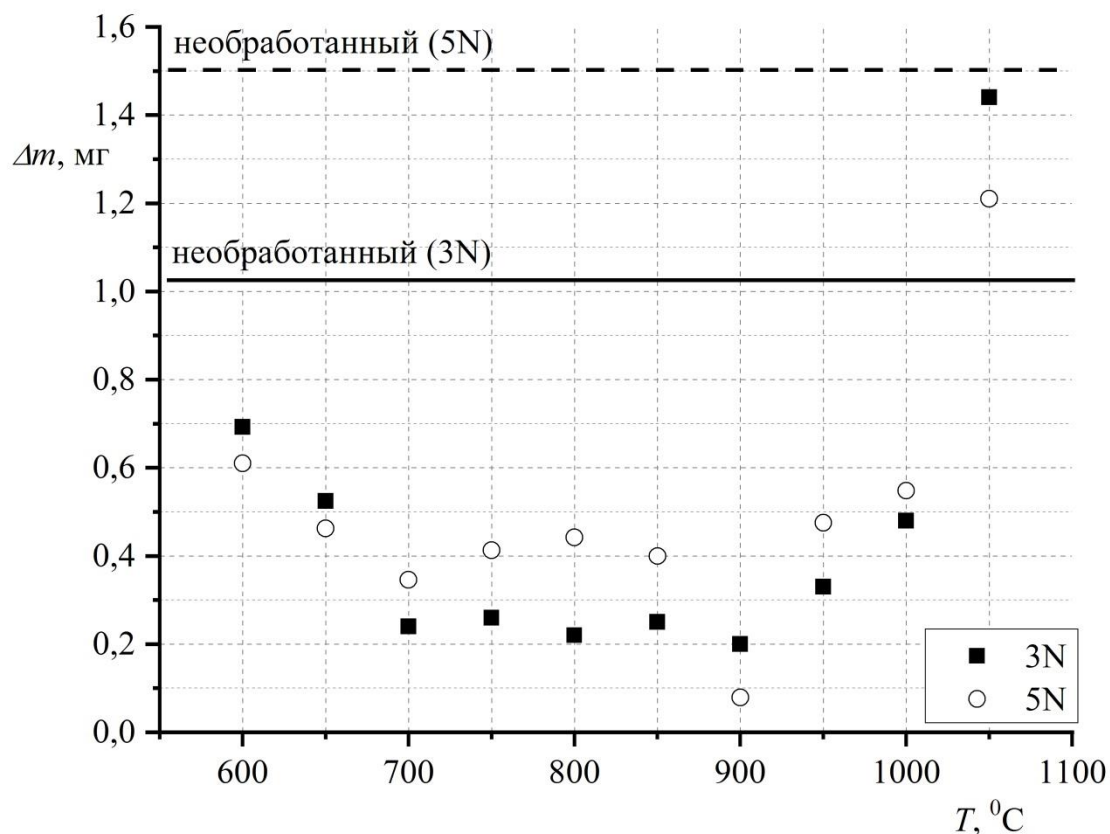


Рисунок 2 – Массовый износ образцов после анодного бороазотирования при различных температурах

А.В. Павлов,
Т.Н. Ефимова
ФГБОУ ВО «ЯГТУ» Ярославль

ОСОБЕННОСТИ НАНЕСЕНИЯ НИКЕЛЬ-ВОЛЬФРАМОВОГО СПЛАВА НА МЕТАЛЛИЗИРОВАННУЮ ТКАНЬ

Создание гибких слоистых радиационно-защитных материалов входит в число приоритетных направлений развития техносферы, в частности развития радиационной и ядерной технологии.

Одним из вариантов решения задачи по созданию гибких слоистых радиационно-защитных материалов является применение резиноктаневой конструкции с металлизированной тканью, содержащей защиту от жестких электромагнитных излучений, включая радиацию.

С этой целью была выбрана металлизированная ткань, обладающая высокой электропроводностью за счет мишурных нитей из меди, покрытых серебром, соответствующая требованиям ТУ 17 РСФСР 62-4504-77. Для создания защиты от жестких

электромагнитных излучений, включая радиацию, на мишурные нити этой ткани электрохимическим методом наносился никель-вольфрамовый сплав. Нанесение чистого вольфрама или другого тяжелого металла на текстильную основу другим способом, например газо-плазменным распылением, не обеспечивает равномерность калибра покрытия и заданную прочность связи между защитным покрытием и мишурной нитью. Применение электрохимической технологии получения сплавов с высоким содержанием вольфрама из водных растворов электролитов обеспечивает равномерность калибра покрытия и достаточную прочность связи между защитным покрытием и мишурной нитью [1].

Известно, что вольфрам легче всего соосаждается с металлами подгруппы железа из водных растворов электролитов, но в зависимости от условий проведения процесса электроосаждения его содержание в сплаве может меняться [2].

В работе использовался цитратный электролит с добавлением лимонной кислоты в качестве комплексообразователя. Этот электролит обладал достаточной седиментационной устойчивостью и показал высокую работоспособность при широком диапазоне значений pH и плотностей тока.

Электролит, содержавший добавки триэтаноламина и цитрата калия, и аммиакатный - обладали низкой седиментационной устойчивостью, покрытия из них получались низкого качества.

Цитратный электролит

NiSO ₄ ·7H ₂ O.....	20 г/л
Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O.....	50 г/л
C ₆ H ₈ O ₇	66 г/л
Температура.....	65-75°С
Плотность тока.....	2-10 А/дм ²
pH.....	7,5-8

В качестве анодов были использованы нерастворимые платиновые пластины и растворимые вольфрамовые стрежни по ГОСТ 23949-80 диаметром 2 мм и длиной 150 мм марки ЭВИ-3. Также в паре с вольфрамовыми анодами использовались листы из никеля по ГОСТ 849 - 97 марки Н-1

Проведя оценку состава электролита с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ, было обнаружено (рисунок 1), что при использовании нерастворимых платиновых анодов с течением электролиза состав раствора электролита обедняется по вольфраму.

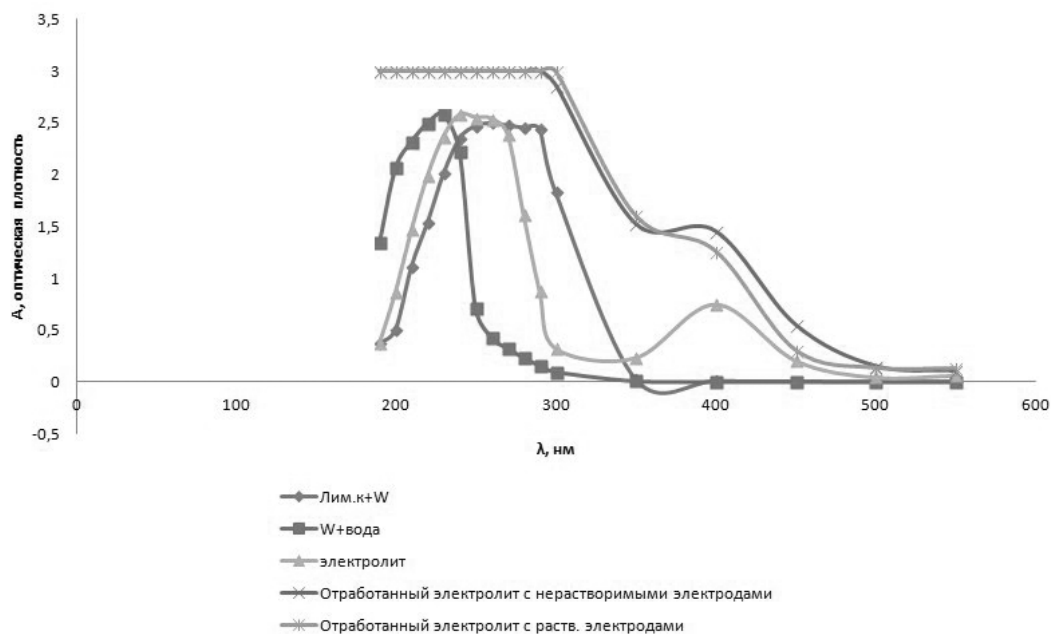


Рисунок 1 – График зависимости оптической плотности растворов электролитов от длины волны

Из рисунка 1 следует, что спектр вольфрамата натрия находится в ультрафиолетовой области (от 200 до 400 нм), а спектр сульфата никеля - в видимой области.

Анализ поляризационных кривых, полученных на потенциостате *IPC-pro* с использованием хлорид серебряных электродов сравнения, выделения никель - вольфрамового сплава (рисунок 2) в диапазоне потенциалов от минус 115 мВ до минус 2800 мВ на металлизированной ткани при использовании нерастворимых и растворимых анодов позволяет сделать предположение, что применение растворимых никель - вольфрамовых анодов повышает допустимую рабочую плотность тока и позволяет проводить осаждение покрытия в области больших положительных потенциалов, чем в случае использования нерастворимых анодов.

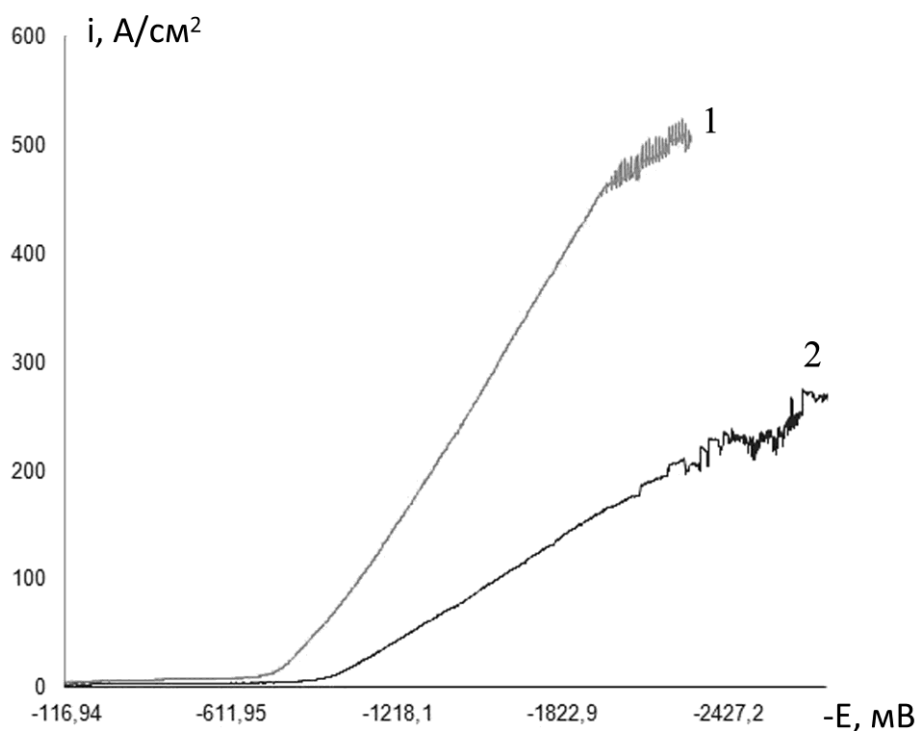


Рисунок 2 – Поляризационные кривые выделения никель - вольфрамового сплава с использованием растворимых (1) и нерастворимых (2) анодов

Согласно результатам, полученным на рентгеновском дифрактометре ARLX'Tr, электрохимическое покрытие состоит из твердого раствора вольфрама в никеле и, непосредственно, из никеля (рисунок 3). Однако при использовании растворимых анодов ,катодное покрытие содержит вольфрам в виде твёрдого раствора вольфрама в никеле с общей формулой $Ni(1-x)W(x)$, где $x = 0,06 — 0,07$, а при использовании нерастворимых анодов - $x = 0,02 — 0,04$.

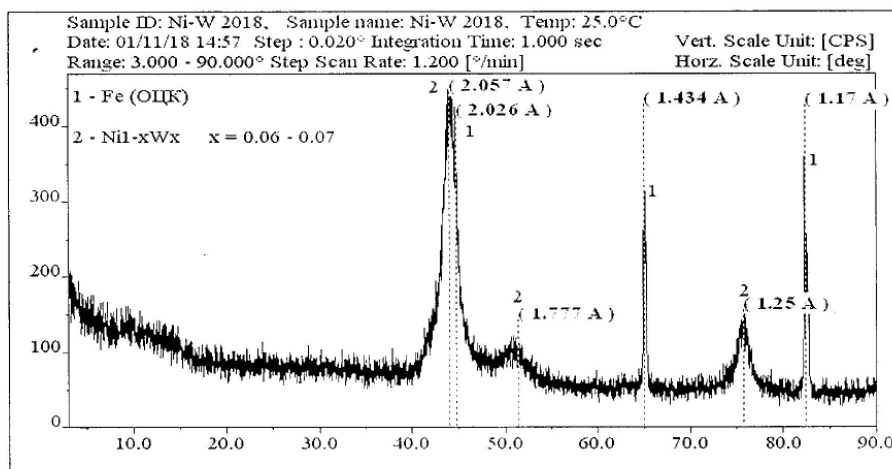


Рисунок 3 – Рентгеновская дифрактограмма сплава Ni- W

Увеличение содержания вольфрама в покрытии при использовании растворимых электродов подтверждается результатами анализа, полученного с использованием сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i с программно-аппаратным комплексом для энергодисперсионного анализа EDAX с тонкопленочным дрейфовым кремниевым детектором Apollo X.

При использовании растворимых анодов содержание вольфрама в твёрдом растворе находится в диапазоне от 5,3 до 7,15 % атомных, и от 15,9 до 20,6 % весовых, а при использовании нерастворимых анодов содержание вольфрама в твёрдом растворе не превышает 3,7% атомных, но может достигать 8,0% весовых.

Таким образом, показано неоспоримое преимущество применения растворимых анодов при нанесении никель-вольфрамового сплава на металлизированную ткань

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов А.В., Ефимова Т.Н. О влиянии никель-вольфрамового сплава на прочность связи между металлизированной тканью и полимером / Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Часть 1. Сборник материалов конференции. Электронное издание. Ярославль. Издательский дом ЯГТУ. 2018. с.413

2. Вячеславов П. М. Электрохимическое осаждение сплавов. Издание 3-е, дополненное и переработанное. Л.: Машиностроение, 1971. 144 с.

УДК 66.087.7

Н.В. Тарасова, доцент, канд. техн. наук
ЛГТУ, г. Липецк

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Возможности применения защитных покрытий металлического типа в машиностроении и строительстве предусматривают их высокую коррозионную стойкость, что с точки зрения современного материаловедения предполагает формирование нанокристаллического состояния в результате технологического процесса получения и последующей обработки материала. Применительно к гальваническим

функциональным покрытиям перспективными методами получения нанокристаллического состояния являются нестационарные режимы осаждения и/или модифицирование рабочего электролита углеродными наноматериалами [1-4]. В настоящее время активно исследуются композиционные гальванические покрытия, модифицированные углеродными нанотрубками (УНТ), которые по ряду данных увеличивают скорость зародышеобразования в условиях электрохимического осаждения. С практической стороны КЭП на основе металлов, характеризующиеся улучшенными физико-механическими свойствами, являются перспективным материалом для защиты стальных изделий от коррозии. Поэтому цель данной работы – исследование возможностей получения нанокристаллических покрытий на основе цинка путем осаждения в импульсном режиме.

Осаждение покрытий на поверхность стали 08Ю проводили на электрохимической станции ZiveSP2 из фонового сульфатного электролита, модифицированного дополнительно ПАВ и углеродным наноматериалом марки «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) в концентрации 50-150 мг/л и поливинилпирролидоном – 50-200 мг/л. Для осаждения покрытий применяли импульсный режим: $\tau_{\text{мп}} = \tau_{\text{п}} = 1\text{с}$, $i_{\text{имп}} = 0,07\text{ А/см}^2$, параметры которого подобраны ранее [5]. Оценку состояния поверхности и размера кристаллита формируемого покрытия осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 и атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver P47-PRO.

Исследование влияния параметров импульса на структуру цинкового покрытия показало, что уменьшению размера кристаллита способствует увеличение плотности тока в импульсе и уменьшение длительности импульса, в то время как изменение паузы между импульсами влияет на сплошность и адгезию формируемого покрытия. Оценка коррозионной стойкости, адгезии и микротвердости экспериментальных образцов покрытия выявила увеличение указанных характеристик с уменьшением размера кристаллита: уменьшение скорости коррозии составило до 0,07 мм/год, увеличение адгезии – до 7,6% площади отслоения покрытия (табл).

Таблица – Режимы осаждения и результаты адгезионных испытаний цинковых покрытий в фоновом электролите

№ образца	1	2	3	4	5
$i_{\text{имп}}, \text{А/см}^2$	-0,035	-0,035	-0,035	-0,070	-0,070
$t_{\text{имп}}, \text{с}$	–	10	5	5	1
$t_{\text{п}}, \text{с}$	–	1	1	1	1
Размер зерна, нм	3340 ± 167	2660 ± 106	2020 ± 101	1520 ± 76	600 ± 24
Балл	3	3	3	3	2-3
S отслоения, %	32,2	25,1	22,3	18,2	7,6

Улучшение показателей указанных характеристик обусловлено уменьшением ширины границы раздела металл/покрытие от 800-1000 до 100-200 нм при уменьшении размера кристаллита соответственно от 2,7 мкм до 600 нм, что установлено в ходе изучения границы раздела с использованием атомно-силовой микроскопии. На основании полученных данных была предложена модель формирования границы раздела металл/покрытие, учитывающая влияние режима осаждения на соотношение стадий зародышеобразования и роста кристаллита.

Модифицирование рабочего электролита добавками ПАВ: додецилсульфат натрия и цетилтриметиламмоний бромид с концентрацией от 10 до 500 мг/л позволило дополнительно уменьшить размера кристаллита до 300 нм. По результатам оптической микроскопии установлено, что в зависимости от состава рабочего электролита цинковое покрытие формируется с различной степенью однородности, что определяется механизмом роста покрытия. Исследование кинетики процесса осаждения цинковых покрытий из рабочих электролитов в условиях потенциодинамической вольтамперометрии показало, что изменение тафелевого наклона (b_k) сопровождается увеличением либо уменьшением величины b_k в зависимости от типа ПАВ. Характер изменения зависимости величины наклона потенциодинамической кривой в области потенциалов осаждения цинка при увеличении концентрации вводимой добавки соответствует характеру зависимостей $i_{E=\text{const}}=f(C_{\text{ПАВ}})$, что может быть также обусловлено изменением механизма роста покрытия при увеличении концентрации вводимой добавки. Математическая обработка изображений полученных покрытий позволила предложить количественный критерий оценки степени неоднородности осаждаемых покрытий, согласно которому преобладание островкового механизма роста наблюдается в электролитах с добавками ПАВ более 100 мг/л.

Введение в состав электролита углеродных нанотрубок и поливинилпирролидона в диапазоне концентраций от 50 до 150 мг/л и от 50 до 200 мг/л, соответственно, приводит не только к смещению потенциалов осаждения цинка в область более отрицательных значений, но и изменению характера хронопотенциограмм в импульсном периоде (рис.), на которых можно выделить два характерных участка, обусловленных, по-видимому, процессами адсорбции углеродных нанотрубок на поверхности подложки и последующим осаждением цинка вблизи центров роста. По результатам металлографических исследований установлено, что наиболее однородное покрытие с наименьшим размером кристаллита формируется в растворах с концентрацией углеродных нанотрубок не более 100 мг/л и ПАВ 50-100 мг/л.

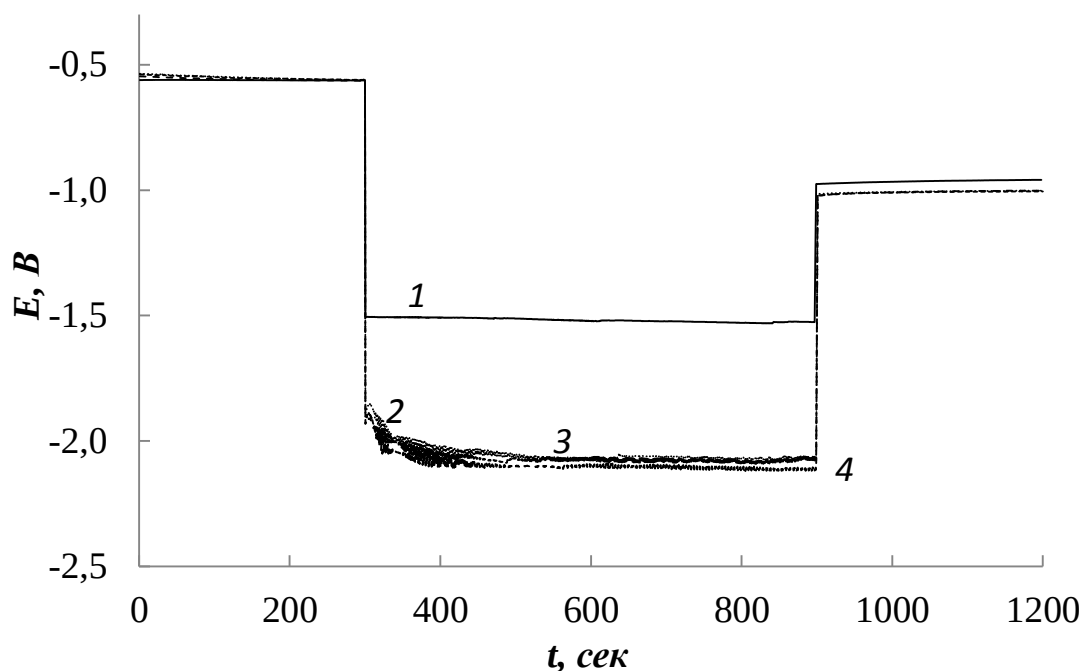


Рисунок – Хронопотенциограммы осаждения цинковых покрытий из фонового электролита (1) и электролитов, содержащих 200 мг/л ПАВ и 50 (2), 100 (3) и 150 (4) мг/л УНТ

Математическая обработка хронопотенциограмм импульсного периода показала, что скорость изменения электрохимического потенциала при наложении внешней катодной поляризации плотностью тока равной $0,07 А/см^2$ в течение первых 60-100 с составляет в среднем 2-5 мВ/с. Таким образом, формирование первого монослоя покрытий системы «цинк – УНТ» при рассматриваемых параметрах импульсного осаждения наблюдается в течение 60-100 с,

соответствующих 30-50 импульсам, последующая стабилизация электрохимического потенциала обусловлена процессами роста покрытия. Проведение СЭМ-исследования полученных образцов КЭП системы «цинк – УНТ» установило, что оптимальная концентрация углеродных нанотрубок, способствующая формированию однородных мелкодисперсных покрытий, не должна превышать 100 мг/л, при содержании ПАВ 100 мг/л.

Таким образом, введение углеродных нанотрубок в сульфатные цинксодержащие электролиты приводит к изменению соотношения скорости зародышеобразования и роста покрытия, что определяет размер кристаллита осаждаемого материала. Увеличение концентрации ПАВ выше 100 мг/л приводит к преобладанию островкового механизма роста и нарушению однородности растущего покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко Т.Ю., Соловьева Н.Д. Электроосаждение цинка из сульфатного электролита в стационарном и реверсивном режимах электролиза // Химическая технология. 2015. Т. 16. №12. С. 726-732.
2. Салахова Р.К., Семенычев В.В. Эффективность применения нанопорошков в производстве гальванических покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2015. №11. С. 36-44.
3. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. Электроосаждение композиционных покрытий цинк-углеродные нанотрубки в реверсивном режиме // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. №3. С. 334-336.
4. Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. Об электроосаждении композиционных покрытий на основе цинка в импульсном режиме // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. №6. С. 582-584.
5. Тарасова Н.В. Структура и свойства нанокристаллических цинковых покрытий, получаемых электроосаждением в режиме импульсной катодной поляризации // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. 2018. Т. 9. №1. С. 19-25.

Е.А. Архипов^{1,2}, Н.С. Григорян¹, Д.А. Шувалов^{1,2},
Д.А. Жирухин^{1,2}, К.Н. Смирнов^{1,2}, Т.А. Ваграмян¹
¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва,
²ООО ПК «НПП СЭМ.М», Москва

УНИВЕРСАЛЬНАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДОБАВОК ДЛЯ ПРОЦЕССА КАДМИРОВАНИЯ В БЕСЦИАНИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Введение

Основным видом покрытий, применяемым для защиты от коррозии стальных деталей, эксплуатируемых во всеклиматических условиях, является кадмиевое покрытие. Это обусловлено сочетанием таких уникальных свойств кадмиевых покрытий, как высокая пластичность, способность к пайке после длительного хранения, хорошая защитная способность в сочетании с высокой (по сравнению с цинковыми покрытиями) коррозионной устойчивостью, особенно во влажном морском климате.

Наряду с цианидными электролитами, применение которых в современном производстве сильно ограничено в связи с наличием в составе цианистого натрия, являющегося сильнодействующим ядовитым веществом (СДЯВ), на практике применяют кислые электролиты кадмирования. Наиболее широкое распространение получили хлористо-аммонийный, сульфатно-аммонийный и сульфатный электролиты. На современных гальванических производствах хлористо-аммонийный электролит, который характеризуется низким наводороживанием покрываемых в нем изделий, используют, как правило, для кадмирования высокопрочных и пружинных сталей, а сульфатно-аммонийный или сульфатный электролиты - для кадмирования углеродистых сталей.

Вышеназванные электролиты содержат в своем составе поверхностно-активные вещества (ПАВ) различной природы, присутствие которых позволяет получать покрытия удовлетворительного качества. Однако применение известных ПАВ сопряжено с некоторыми особенностями. Так, например, мездровый клей, входящий в состав хлористо-аммонийного электролита, характеризуется плохой растворимостью, сложностью введения в электролит и коротким сроком службы из-за биоразложения, приводящего к выходу электролита из строя. В состав сульфатно-аммонийного электролита входят диспергатор НФ, имеющий

нестабильное качество, и смачиватели ОП-7 или ОС-20, обладающие склонностью к коагулированию при высоком содержании раствора и являющиеся биологически жесткими веществами. Наряду с перечисленными недостатками аммонийные электролиты кадмирования характеризуются узким диапазоном рабочих плотностей тока (0,8-1,2 А/дм²).

Сульфатный электролит кадмирования позволяет осаждать качественные кадмиевые покрытия в более широком диапазоне рабочих плотностей тока, однако в его состав входит импортная добавка «Лимеда БК-10А», актуальность замены которой обострилась в условиях санкционной политики в отношении РФ [1].

В рамках данной работы объектами сравнения были выбраны электролиты с составом по ГОСТ 9.305-84 и проанализированы их характеристики в присутствии предлагаемых добавок.

Экспериментальные данные

В РХТУ им. Менделеева на протяжении долгого времени ведутся работы, направленные на улучшение технологических характеристик электролитов кадмирования [2-5]. Результаты исследований показывают, что улучшить такие параметры электролита как РС, КС и расширить интервал катодных плотностей тока возможно с помощью применения новых более эффективных ПАВ, не изменяя при этом минеральный состав электролита.

В результате проведенных совместно с фирмой НПП «СЭМ.М» лабораторных исследований и промышленных испытаний были разработаны универсальные добавки ЦКН-05 и ЦКН-05С, которые могут успешно применяться во всех вышеназванных типах электролитов. Добавки представляют собой композиции органических соединений, содержащие современные биологически мягкие катионогенные (ЦКН-05) и неионогенные (ЦКН-05С) ПАВ.

Так, введение добавки ЦКН-05 в количестве 10-15 мл/л в сульфатно-аммонийный электролит значительно увеличивает интервал плотностей тока, при котором осаждаются качественные кадмиевые покрытия: 0,8-1,2 А/дм² (электролит по ГОСТ 9.305-84) и 0,05-5,0 А/дм² (разработанный электролит). Также кардинально улучшается кроющая способность электролита: 35 и 3 секунды соответственно. Дополнительное введение добавки ЦКН-05С (10 мл/л) улучшает качество покрытия при низких плотностях тока.

При введении добавки ЦКН-05С (15-20 мл/л) в хлористо-аммонийный электролит диапазон рабочих плотностей тока также расширяется - до 0,05-3,0 А/дм² (0,8-1,2 А/дм² в электролите по ГОСТ). Кроющая способность улучшается – 3 с (11 с в электролите по

ГОСТ). Введение же добавки ЦКН-05 ухудшает качество кадмиевого покрытия. Можно предположить, что это связано с аддитивным ингибирующим действием добавок.

В сульфатном электролите при использовании добавки ЦКН-05С (15 мл/л) покрытия осаждаются светлыми и компактными в интервале $0,05 - 6,0 \text{ А/дм}^2$, а при ее сочетании с добавкой ЦКН-05 (5 мл/л) диапазон плотностей тока расширяется, а покрытия становятся полублестящими, начиная с $3,0 \text{ А/дм}^2$. Эксперименты в ячейке Хулла при токовой нагрузке 3А показали, что максимальное допустимое значение плотности тока в этом случае составляет 20 А/дм^2 . Также стоит отметить, что добавка Лимеда при плотности тока выше 5 А/дм^2 позволяет получать зеркально блестящие кадмиевые покрытия. Что касается кроющей способности, то она соизмерима: 9 с в стандартном электролите и 5 с – в электролите с добавками ЦКН.

Выводы

Разработанные универсальные добавки ЦКН-05 и ЦКН-05С позволяют осаждать качественные кадмиевые покрытия из хлористо-аммонийного, сульфатно-аммонийного и сульфатного электролитов кадмирования.

Применение добавок ЦКН позволяет увеличить срок службы хлористо-аммонийного электролита, исключить применение биологически жестких компонентов (ОП-7, ОП-10, ОС-20 и пр.), существенно улучшить кроющую способность электролитов и расширить рабочий диапазон катодных плотностей тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архипов Е.А., Григорян Н.С., Шувалов Д.А., Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А. Универсальная добавка для кислых электролитов кадмирования // Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». 2018. № 4. С. 21-30.
2. Никифоров А.А., Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А., Закирова Л.И., Виноградов С.С. Применимость сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04 для авиационной промышленности // Труды ВИАМ. – М., 2016. № 12 (48). С. 93-102.
3. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Кроющая способность электролитов кадмирования // Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности». 2013. № 4. С. 30-32.
4. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Новый электролит кадмирования с добавкой модифицированного

диспергатора НФ // Мир гальваники. - Санкт-Петербург, 2015. №2 (30). С. 21-24.

5. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. Безаммонийный электролит кадмирования // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2015. № 4. С. 20-24.

УДК 621.359:669.018.8

Р.Ф. Шеханов, доц., канд.техн.наук,
С.Н. Гридчин, доц., канд.хим.наук,
А.В. Балмасов, проф., д-р.техн.наук
ИГХТУ, г. Иваново

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИНКА С КОБАЛЬТОМ И НИКЕЛЕМ

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий цинком. При этом введение в состав антикоррозионных покрытий металлов подгруппы железа (железо, кобальт, никель) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии, поскольку соответствующие бинарные сплавы характеризуются более высокой коррозионной стойкостью, чем указанные индивидуальные металлы. Перспективным направлением при разработке новых составов растворов для электроосаждения металлов и сплавов является использование соединений, образующих растворимые комплексы с ионами осаждаемых металлов. Одним из наиболее эффективных лигандов является таурин (2-аминоэтансульфоновая кислота) [1,2].

Ранее в нашей лаборатории были исследованы протолитические равновесия в водных растворах этого соединения и определены стандартные термодинамические характеристики соответствующих реакций [3].

В настоящей работе исследованы реакции образования комплексов указанной аминокислоты с ионами цинка, никеля(II) и кобальта(II). Определены константы устойчивости соответствующих комплексов при 25°C и значениях ионной силы 0.5; 1.0; 1.5 (KNO₃). Рассчитаны величины термодинамических констант устойчивости. Изучены процессы электроосаждения цинка, кобальта, никеля и их сплавов на сталь 08КП из электролитов с добавкой таурина и физико-химические свойства осаждаемых покрытий. Рассмотрено влияние соотношения компонентов электролита на химический состав и

микроструктуру осаждаемых покрытий. Проанализировано влияние конкурирующих ионных равновесий в многокомпонентном растворе на электрохимические процессы, протекающие на поверхности электрода. Разработаны составы электролитов для нанесения на стальные изделия гальванических сплавов цинк-никель и цинк-кобальт. Результатом использования таурина в составе электролитов является снижение скорости коррозии осаждаемых покрытий при сохранении ими анодного характера защиты стали, а также снижение экологической нагрузки на очистку сточных вод за счёт уменьшения токсичности и концентрации компонентов по сравнению с традиционно используемыми рецептурами.

Константы устойчивости комплексов были определены методом потенциометрического титрования. Для определения равновесной концентрации ионов водорода измеряли ЭДС цепи, состоящей из стеклянного электрода и насыщенного хлорсеребряного электрода. Потенциал стеклянного электрода контролировали потенциометром Р-363/3. В качестве нуль-инструмента был использован рН-метр-милливольтметр рН-340. Покрытия осаждали с помощью лабораторного источника тока MPS-3005L-3 Matrix при температуре 25-60°C. Потенциодинамические катодные поляризационные кривые снимали с использованием потенциостата Р-30J “Элинс” со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с. Анализ структуры покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии на приборе SOLVER 47 PRO (режим полуконтактный). Структуру и состав сплавов изучали с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа с интегрированной системой энерго-дисперсионного спектрального анализа (EDS) PHENOM PRO X и с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH с приставкой для элементного анализа. Коррозионные испытания полученных образцов проводили в 3% растворе NaCl при температуре 25°C.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект 4.7104.2017/8.9. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. Патент РФ № 2569618. Оpubл. 27.11.2015, Бюл. №33.

2. Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Шеханова Я.Р. Патент РФ № 2603526. Оpubл. 27.11.2016, Бюл. №33.
3. Гридчин С.Н., Шеханов Р.Ф., Пырзу Д.Ф. // Журн. физ. химии. 2015. Т.89. №2. С.351-353.

УДК 537.52:621.3.049.75

Р.В. Якушин¹, доц., к-т техн. наук,
В.А. Колесников¹, проф., д-р техн. наук,
В.А. Бродский¹, с.н.с., к-т хим. наук,
А.В. Перфильева¹, с.н.с., к-т техн. наук,
А.В. Чистилинов², с.н.с.
¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва,
²ОИВТ РАН, Москва

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗРЯДА С ЖИДКИМ КАТОДОМ В ЦЕЛЯХ ПРОВЕДЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СТОКАХ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

В производстве приборов, средств вычислительной техники, различных видов электронных устройств и бытовой радиотехнической аппаратуры как средство автоматизации монтажно-сборочных операций широко применяются печатные платы.

Они обеспечивают снижение металлоемкости, габаритных размеров, а также повышение эксплуатационных свойств изделий.

При изготовлении печатных плат в зависимости от их конструктивных особенностей и масштабов производства применяются различные варианты технологических процессов, в которых используется комплекс гальванохимических операций: бестоковая (химическая) металлизация, получение защитных рисунков, вытравливание меди и гальваническая обработка.

Электрохимические процессы обеспечивают в первую очередь основные свойства плат: способность к пайке, электропроводность, необходимую эластичность и равномерность распределения металлических покрытий. Все эти свойства определяют качество печатных плат и их надежность в эксплуатации.

В результате обработки печатных плат остается большой объем стоков – медно-аммиачные растворы травления и промывочные растворы, содержащие следы органических веществ, например, следы фоторезиста. Как правило, в состав фоторезиста входит основной полимерный компонент и растворители ароматической природы или содежащие кето-группы.

Одними из перспективных и экологически безопасных технологий обеспечения химической безопасности производств электронной техники и снижения экологической нагрузки могут стать плазменные процессы, широко применяемые в производстве печатных плат, среди которых необходимо выделить плазмохимическое осаждение, ионно-плазменное травление, очистку и активацию поверхностей, удаление остатков фоторезиста.

В данной работе с целью проведения окислительной деструкции органических веществ, содержащихся в растворах, показано применение электрического разряда с жидким катодом (рисунок 1).

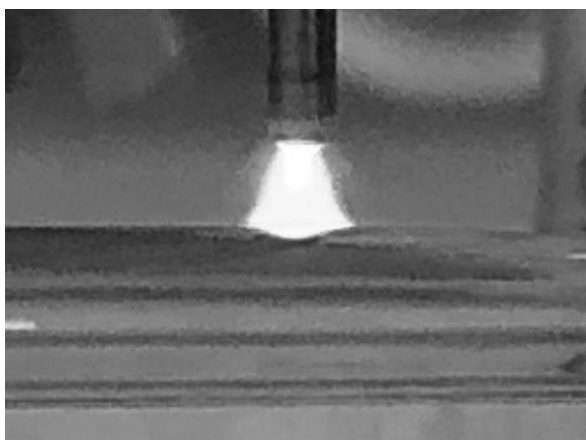


Рисунок 1 – Электрический разряд с жидким катодом

Окисление органических веществ данным методом реализуется путем возбуждения разряда между электродом и поверхностью обрабатываемой жидкости, являющейся катодом. Как показано на рисунке 2, при возбуждении данного типа разряда возникают высокоактивные частицы окислители, в том числе ОН-радикалы, о чем свидетельствует эмиссионный спектр электроразряда.

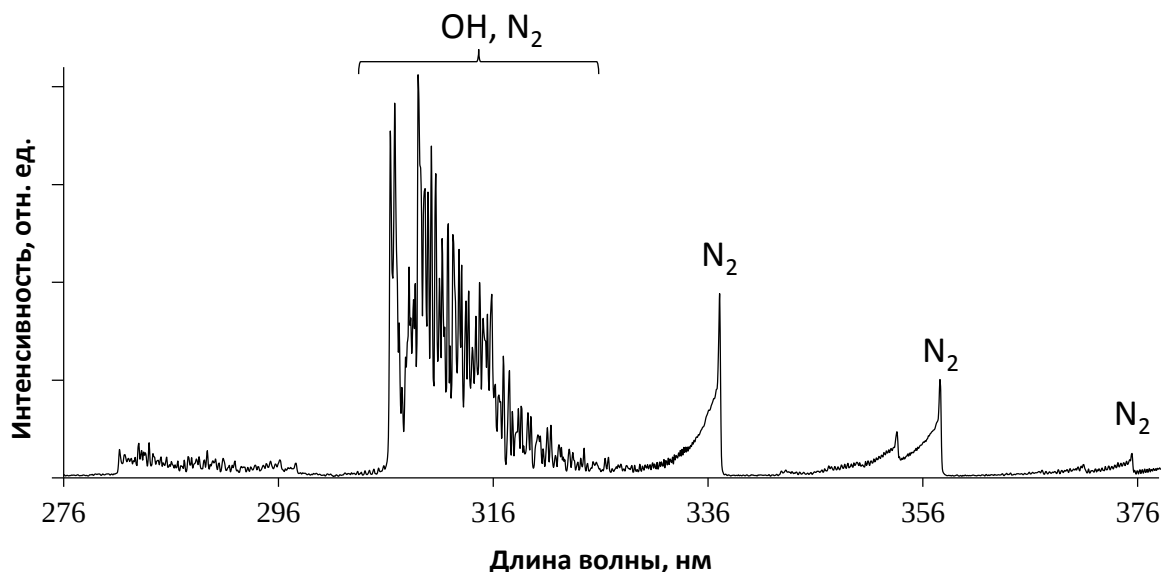


Рисунок 2 – Эмиссионный спектр плазмы разряда с жидким катодом (расстояние до поверхности жидкости 1 мм, разрядный ток 100 мА)

Образовавшиеся высокоактивные окислители, диффундируя в объем жидкости, взаимодействуют с органическими веществами и ионами металлов, приводя к окислению растворенных веществ.

В качестве модельных растворов были приготовлены системы, содержащие следовые количества растворителя фоторезиста, содержащего 2-пропанон, циклогексанон и малорастворимого в воде ацетофенона.

Эффективность окисления органических веществ оценивали методом газо-жидкостной хроматографии.

Экспериментально установлено, что при обработке модельных растворов протекает конверсия исходных органических веществ в сторону образования их окисленных форм, в том числе в обработанных растворах обнаруживаются следы низкомолекулярных карбоновых кислот, гидрохинонов и хинонов, что подтверждает протекание окислительной деструкции органических веществ под действием электроразрядной обработки [1].

Важно отметить, что эффективность окисления зависит от множества параметров, важнейшими из которых являются электрофизические характеристики подаваемого тока и конструктивные особенности устройства используемого реактора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации №14.574.21.0169 от

26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yakushin R., Kolesnikov V., Perfilieva A., Solovieva I., Chistolinov A. Degradation of 1-butanol under the action of dielectric-barrier discharge in aqueous solution / SGEM 18(5.2). 2018. P. 301-306.

УДК 621.35

А.А. Майзелис, канд. техн. наук,
В.М. Артеменко, канд. техн. наук, доцент
НТУ «ХПИ», Харьков

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Zn-Sn ИЗ ПОЛИЛИГАНДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Введение. Покрытия сплавами олова с цинком отличаются широким спектром физико-химических и механических свойств: высокой коррозионной стойкостью, способностью к пайке, хорошей проводимостью, нетоксичностью. Они находят применение в аэрокосмической, автомобильной промышленности, микроэлектронике, в производстве изделий для условий морского климата [1]. Сплав олово-цинк предлагается для замены оловянно-свинцовых припоев, сплавов Sn-Ag, кадмиевых покрытий [2]. Покрытия сплавом Sn-Zn сочетают в себе высокое химическое сопротивление с анодным характером защитой стальной основы от коррозии [3].

Предлагаемые комплексные электролиты [1-2] не обеспечивают адекватную замену применяющихся токсичных щелочно-цианидных электролитов. Кроме того, особого подхода требует разработка электролитов, позволяющих осаждать сплавы различного состава в одной ванне, для формирования мультислойных покрытий [4, 5].

Цель данной работы состояла в создании нетоксичного электролита, обеспечивающего формирование сплавов, обогащенных как по цинку, так и по олову.

Методика. Поляризационные зависимости и хроно-потенциограммы получали с помощью цифрового потенциостата MTech RGP-550M (рис. 1, 2). Электрод сравнения – хлорид серебряный, потенциалы приведены относительно этого электрода. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с. Исследования проводили в полилигандном электролите, содержащем неорганический и органический лиганды. В качестве ПАВ в

электролит вводили гидролизированный столярный клей. Снимки морфологии покрытий получены на микроскопе микротвердомера ПМТ-3. Элементный состав определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрометра СПРУТ (табл.).

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлены поляризационные зависимости, полученные при введении в электролит столярного клея.

При введении оптимального количества столярного клея наблюдается наличие двух волн: первая – осаждение сплава с преимущественным содержанием олова, вторая – осаждение сплава с преимущественным содержанием цинка. Сохранение четко обособленных областей формирования сплава, обогащенного оловом и сплава, обогащенного цинком, при введении ПАВ в электролит стало возможным благодаря выбранной полилигандной системе электролита, которая обеспечивает существенную сверхполяризацию выделения олова и деполяризацию выделения цинка.

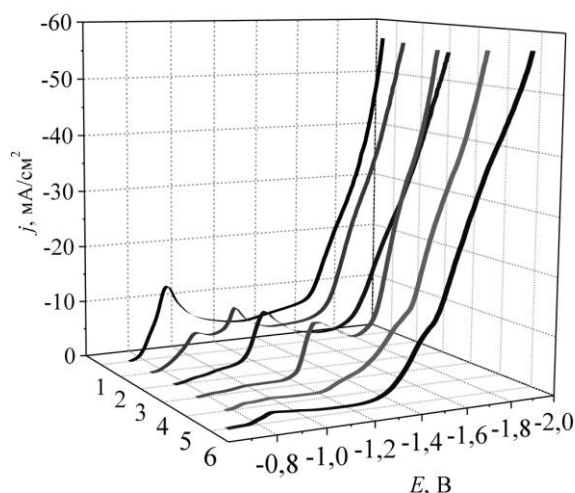


Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые в электролите, содержащем столярный клей, mg/dm^3 : 1 – 0; 2 – 35; 3 – 70; 4 – 100; 5 – 135; 6 – 170.

На рис. 2 приведены хронопотенциограммы осаждения покрытий из электролита, содержащего $135 \text{ mg}/\text{dm}^3$ столярного клея при плотности тока от $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ до $35 \text{ mA}/\text{cm}^2$, а также микрофотографии покрытий, полученных при этих плотностях тока.

В ходе процесса осаждения при плотностях тока от 5 до $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ потенциал стабилизируется в одной области значений ($-1,45 \text{ В} \dots -1,48 \text{ В}$), а при более высоких плотностях тока (до $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$) – в другой ($-1,53 \text{ В} \dots -1,55 \text{ В}$). Судя по визуальному осмотру

Таблица – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа

№ образца	$j, \text{mA/cm}^2$	Zn		Sn		$i_{\text{Zn}} + i_{\text{Sn}}$
		$w_{\text{Zn}}, \%$	i_{Zn}	$w_{\text{Sn}}, \%$	i_{Sn}	
1	5	12,8	1150	87,2	6540	7690
2	10	25,4	1686	74,6	3840	5526
3	15	22,2	1511	77,8	4187	5698
4	20	77,9	1937	22,1	271	2208
5	25	80,6	1234	19,4	141	1375
6	30	71,3	1729	28,7	370	2099
7	35	75,2	1951	24,8	327	2278

и микрофотографиям, все покрытия компактные. При низких плотностях тока – мелкокристаллические, матовые, а при высоких – мелкокристаллические, полублестящие.

Это позволяет прогнозировать возможность формирования сплавов существенно различного состава в одном и том же электролите в диапазонах плотностей тока 5–15 mA/cm^2 и 20–35 mA/cm^2 .

В таблице приведены данные рентгенофлуоресцентного анализа: содержание олова (w_{Sn}), цинка (w_{Zn}), а также интенсивность пиков (i). Поскольку все образцы сплавов осаждались на поверхность фольгированного диэлектрика с известной толщиной медного слоя

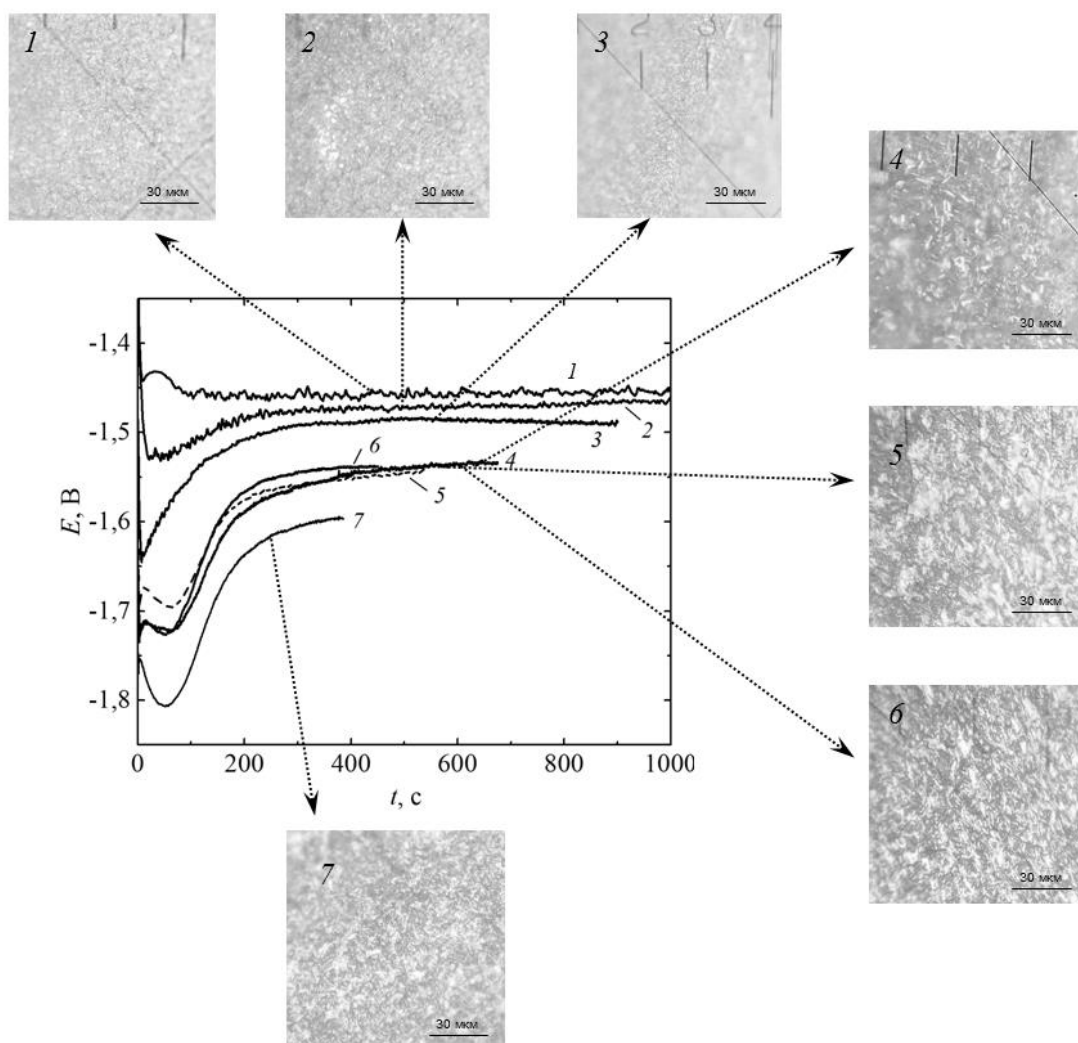


**Рисунок 2 – Микрофотографии покрытий и хронопотенциограммы их осаждения при плотности тока, mA/cm^2 :
1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – –; 6 – 30; 7 – 35.**

(30 мкм), а количество электричества во всех опытах было постоянным, то по интенсивности пиков можно судить об изменении выходов по току. Коррозионную стойкость покрытий в синтетической морской воде оценивали по поляризационным зависимостям в полулогарифмических координатах. Плотность тока коррозии образца сплава, обогащенного цинком (табл., № 2), составляет $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$, а образца сплава, обогащенного оловом (табл., № 5), – $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$, что почти на порядок ниже по сравнению с покрытиями сплавами аналогичных составов: плотность тока коррозии $5,24 \cdot 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ для сплава, содержащего 25% Zn и $9,29 \cdot 10^{-4} \text{ A}/\text{cm}^2$ – для слава с 75% Zn [3].

Выводы. Предложенный полилигандный электролит позволяет осаждать качественные покрытия сплавами цинк-олово стабильного

состава, как обогащенные цинком, так и обогащенные оловом. При низкой плотности тока, до 15 мА/см^2 , осаждаются покрытия, содержащие 12–25% цинка, а в области высоких плотностей тока, 20–35 мА/см^2 , – сплавы, обогащенные по цинку (75–80%). Плотность тока коррозии покрытий в синтетической морской воде на порядок ниже, чем сплавов цинк-олово аналогичного состава, приведенных в литературе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Electrodeposition of nanostructured Sn–Zn coatings / [Y. Salhi, S. Cherrouf, M. Cherkaoui, K. Abdelouahdi] // *Applied Surface Science*. – 2016. – vol. 367. – pp. 64–69.
2. Zhang J. Potentiodynamical deposition and corrosion behavior of thin Zn-Sn coatings with layered structure and varied composition from deep eutectic solvent / J. Zhang, C. Gu, J. Tu // *Surface And Coatings Technology*. – 2017. – vol. 320. – pp. 640–647.
3. Oladijo O.P. Characterization and corrosion behaviour of plasma sprayed Zn-Sn alloy coating on mild steel / O.P. Oladijo, M.H. Mathabatha, T.P. Ntsoane // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – vol. 352. – pp. 654–661.
4. Майзелис А.А. Влияние архитектуры мультислойных покрытий Cu/(Ni-Cu) на их пористость / А.А. Майзелис, Б.И. Байрачный, Л.В. Трубникова // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2012. – № 2 (5) . – С.4–6.
5. Майзелис А.А. Электрохимическое формирование медно-никелевых наноламинатов в аммонийно-пирофосфатном растворе / А.А. Майзелис, Б.И. Байрачный, Л.В. Трубникова // *Вопросы химии и химической технологии*. – Днепропетровск: УДХТУ. – 2011. – № 4(2). – С. 42–44.

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ПОЛИРОВАНИЯ, ГЛАНЦЕВАНИЯ И УДАЛЕНИЯ ЗАУСЕНЦЕВ
НА СТАЛЯХ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ С
ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ УГЛЕРОДА В
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ НА ОСНОВЕ
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Электрохимическое полирование в настоящее время является одним из наиболее прогрессивных технологических процессов повышения качества поверхности, несмотря на то, что используется в промышленности на протяжении многих десятилетий. Однако метод в его классическом виде имеет ряд существенных недостатков. Одним из них является зависимость режимов обработки и составов электролита от обрабатываемого материала [1].

Существует широкий перечень материалов, электрохимическое полирование которых сильно затруднено из-за повышенного содержания углерода или присутствия в структуре фаз внедрения (карбиды, нитриды, бориды, силициды), сформированных в результате термического или химико-термического упрочнения. Такими материалами, в частности, являются конструкционные и инструментальные стали машиностроительного назначения, применяемые для изготовления деталей машин и механизмов. К ним относятся углеродистые качественные и легированные (45, 40Х, 45Х, 30ХГСН2А, 40ХН2МА, 30ХГСА, 39ХН3МА), инструментальные углеродистые (У7, У8, У10, У12), пружинные (65, 85, 65Г, 60С2, 70С3А), подшипниковые (ШХ15, ШХ15СГ, ШХ4) стали. Из-за высокой концентрации углерода такие стали характеризуются пониженной обрабатываемостью с применением существующих процессов электрохимического полирования.

Возможным путем повышения качества поверхности при электрохимическом полировании сталей машиностроительного назначения представляется использование в качестве электролитов многокомпонентных смесей на основе органических растворителей в сочетании с различными видами технологического тока. Многокомпонентные смеси на основе органических растворителей представляют собой растворы электролитов, в которых

растворителями являются однокомпонентные жидкости, исключая воду, или многокомпонентные жидкие смеси, как неводные, так и маловодные. Их электропроводность обычно на 1–2 порядка ниже электропроводности водных растворов.

Неводные электролиты широко применяются в настоящее время в технике: при производстве литиевых аккумуляторов, фотоэлектрохимических элементов, электролитических конденсаторов, при электроорганическом синтезе. Замена водных электролитов на неводные в этом случае приводит к упрощению технологии производства, существенно улучшая качество продукции. Также известно применение неводных электролитов для точной высокоскоростной размерной электрохимической обработки. Высокая скорость съема при этом достигается за счет уменьшения поляризуемости обрабатываемого металлического материала.

Анализ характеристик электролитов на основе органических растворителей показывает, что по сравнению с традиционными кислотными электролитами предлагаемые растворы при использовании их в процессах полирования, глянцеваания и удаления заусенцев будут иметь ряд существенных преимуществ:

- большие локальные плотности тока при относительно небольшой общей плотности тока за счет низкой электропроводности электролита;
- улучшение качества обработанной поверхности (получение полирующего эффекта) за счет образования вязких приэлектродных слоев электролита, приводящих к явлениям пассивации;
- возможность контролируемого удаления заусенцев без использования противоиэлектрода, форма которого должна совпадать с профилем детали;
- применение гораздо менее агрессивных составов (по сравнению с традиционными кислотными электролитами) при использовании которых упрощаются требования к технологическому оборудованию, улучшаются условия труда и требования к технике безопасности.

Применение электролитов на основе органических растворителей позволяет с низкими энергетическими затратами добиться качественного полирования, глянцеваания поверхности и удаления заусенцев на изделиях из сталей машиностроительного назначения с высокой концентрацией углерода.

Выполнены эксперименты по обработке заготовок разнородных гаечных ключей из конструкционной легированной стали 40ХФА в электролите на основе глицерина, которые показали высокую

эффективность метода и перспективность его применения с целью удаления заусенцев, полирования и глянцеваания поверхности (рисунок 1). В процессе обработки были полностью удалены заусенцы размером до 0,2 мм, сглажены микронеровности, поверхность имела высокую отражающую способность. Плотность тока при обработке составила 0,05–0,15 А/см².



Рисунок 1 – Результат электрохимического полирования изделия из конструкционной легированной стали 40ХФА электролите на основе органического растворителя

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология полирования и очистки металлических материалов на основе импульсной биполярной электрохимической обработки / Ю.Г. Алексеев, В.С. Нисс, А.Ю. Королёв, А.Э. Паршутто, Ли До // Технология – Оборудование – Инструмент – Качество : тезисы докл. 32-й междун. научн.-практич. конф. (Минск, 7-8 апреля 2016 г.) / редкол.: В.К. Шелег (отв. ред.) [и др.]. – Минск: Бизнесофсет. – 2016. – С. 21 – 22.

Ю.Г. Алексеев, А.Ю. Королёв, А.Э. Паршутто,
В.С. Нисс, Е.В. Сорока
БНТУ, НТП БНТУ «Политехник», Минск

ИСТОЧНИК ПИТАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В УПРАВЛЯЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫХ УНИПОЛЯРНЫХ РЕЖИМАХ МИЛЛИСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

При обработке поверхности металлов в электролите под воздействием электрического тока используются два основных режима: электрохимический и электролитно-плазменный. При электрохимических процессах все явления происходят на границе металл – электролит, при сравнительно низких напряжениях (до нескольких десятков вольт). При напряжении более 200 В вокруг анода образуется устойчивая парогазовая оболочка, характеризующаяся высокочастотными колебаниями тока при постоянном рабочем напряжении. Сплошная парогазовая оболочка вокруг анода имеет толщину порядка 50 мкм и постоянно изменяет свою форму. При этом возникает многофазная система металл-плазма-газ-электролит, а явления, происходящие в приэлектродной области, не описываются в рамках классической электрохимии [1]. Наши предварительные эксперименты показали, что при включении напряжения более 200 В, парогазовая оболочка возникает не сразу, а с некоторой задержкой, в среднем в 0,2–0,5 мс. В этот интервал времени на границе металл – электролит происходят электрохимические процессы. Затем образуется парогазовая оболочка и начинают происходить электролитно-плазменные процессы. Если при обработке использовать импульсы регулируемой длительности от 0,2 мс и более, то появляется возможность исследовать влияние совместной электрохимической и электролитно-плазменной обработки на поверхность металлов при разном их соотношении.

С этой целью нами разработан источник питания со следующими параметрами:

- диапазон регулировки амплитуды импульсов напряжения источника питания: $U = 0\text{--}350\text{ В}$.

- диапазон регулировки длительности импульсов и пауз: 0,1–100 мс.

– диапазон регулировки соотношения длительности импульсов и пауз от 1:9 до 9:1.

В основе источника питания лежит электронный ключ, использующийся для включения и выключения тока от внешнего источника питания постоянного тока (рисунок 1). Сигнал управления ключом поступает от блока управления, построенного на быстродействующих цифровых КМОП микросхемах серии 74АС.

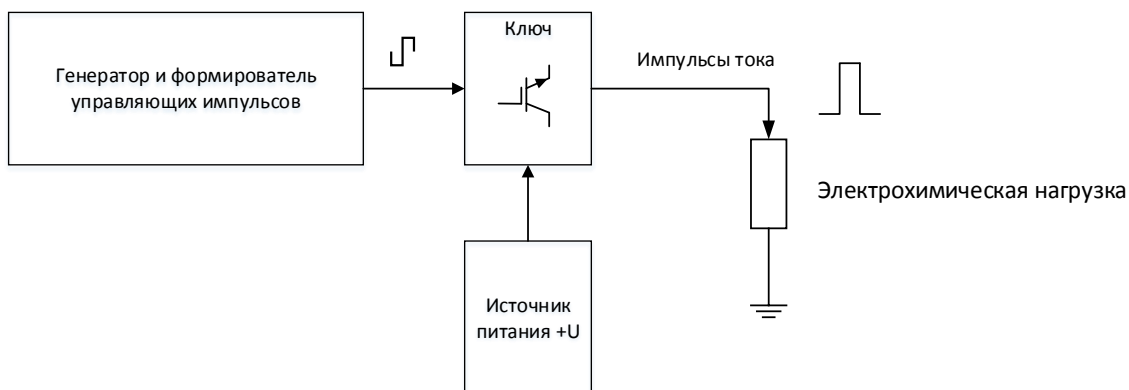


Рисунок 1 – Блок-схема импульсного источника питания

Блок управления состоит из нескольких функциональных модулей: генератора импульсов, делителя частоты с цифровым управлением и формирователя соотношения длительности импульсов и пауз с цифровой регулировкой. Всё управление сделано с помощью цифровых кодовых переключателей, задающих длительность базового импульса и кратность длительностей импульса и паузы.

Для построения модуля ключа выбран современный быстродействующий мощный п-канальный IGBT-транзистор GP50B60PD1, позволяющий формировать импульсы с длительностью фронтов не более 0,16 мкс., напряжением до 600 В и амплитудой тока до 75 А. Важным плюсом такого типа транзисторов является возможность в случае необходимости наращивать максимальный ток переключения ключа на его основе просто добавляя в схему дополнительные транзисторы в параллельном подключении. Для управления транзистором используется специализированная микросхема драйвера ключа IR2121, запитанная от отдельного незаземлённого источника питания. Драйвер ключа имеет схему защиты ключевого транзистора от перегрузки по току. Для развязки земли схемы формирователя импульсов управления и питания ключей, драйверы ключа подключены к ней через



Рисунок 3 – Общий вид блока ключа, установленного над ёмкостью с электролитом (3D модель)

ЛИТЕРАТУРА

1. Zeidler, H. Changes on Surfaces of Electrodes in Aqueous Electrolytic Solutions at High Voltages, The 9th International Symposium on Electro Chemical Machining Technology – INSECT, Chemnitz, 2013.
2. Кечиев Л.Н. Проектирование системы распределения питания печатных узлов электронной аппаратуры. – М.: Грифон, 2016. – 400 с.
3. Источник питания для исследования импульсных электрохимических процессов = Power Supply for the Investigation of Pulse Electrochemical Processes / Ю.Г. Алексеев, А.Ю. Королёв, В.С. Нисс, А.Э. Паршутто, Е.В. Сорока, А.С. Будницкий // Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ. Энергетика. - 2018. – № 3. – С. 246–257.

ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА НА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ

Гальванические покрытия широко используются в машиностроении, так как позволяют улучшать свойства поверхностей деталей. Гальванические покрытия позволяют в частности приобрести поверхности термо- и износоустойчивость, антикоррозионную устойчивость, часто используются для декоративных целей.

Однако, в гальванотехнике используются токсичные и вредные вещества. В связи с этим важной проблемой остается использование электролитов, которые были бы наименее безопасны для окружающей среды и здоровья людей.

С целью оценки обеспечения безопасности труда в данной работе произведен расчет критерия потенциальной экологической опасности (далее - $K_{ПЭОЭ}$), предложенный авторами работы [1]. Как уже упоминалось в работе [1] применять следует электролит с меньшим значением $K_{ПЭОЭ}$.

В статье [2] было рассмотрено обеспечение безопасности технологических процессов анодного окисления металлов и полупроводников.

В настоящей работе будут рассмотрены составы электролитов для меднения, хромирования, цинкования, химического серебрения.

Результаты расчетов $K_{ПЭОЭ}$ приведены в таблице.

Таблица 1 Значения критерия потенциальной экологической опасности $K_{ПЭОЭ}$ для ряда составов электролитов

№	Состав электролита	Концентрация компонента, г/л;	$K_{ПЭОЭ} \cdot 10^{-6}$
Меднение [3]			
1	$H_2SO_4 + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	200 125	31,3
2	$H_2SO_4 + CuSO_4 \cdot 5H_2O + C_2H_5OH$	40 200 50	50,5
3	$H_2SO_4 + CuSO_4 \cdot 5H_2O$	50-75 200 – 250	50-62,5
4	$(NH_4)_2SO_4 + CuSO_4 \cdot 5H_2O + CH_2NH_2CH_2NH_2$	80 250 90-125	152,5-187,5
Хромирование			
5	$H_2CrO_4 + H_2SO_4$	150-175 1,5-1,75	7,5-8,8
6	$H_2CrO_4 + H_2SO_4$	220-250 2,2-2,5	11-12,5
7	$H_2CrO_4 + H_2SO_4$	275-300 2,75-3	13,8-15
Цинкование			
8	$ZnO + NaOH + SnCl_4$	10 80 1	1
Химическое серебрение [4]			
9	$AgNO_3 + NH_4OH + NaOH$	6,8-5,5 14,6-20 5,5-4	0,3-0,4

Исходя из вышеуказанных значений $K_{ПЭОЭ}$ при осаждении меди следует применять электролит под номером 1, а хромирование проводить с использованием электролита под номером 5 согласно таблице.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милешко Л.П., Нестюрина Е.Е., Хлебинская А.С. Анализ экологичности электролитов для анодного окисления алюминия // «Технологии техносферной безопасности», 2014, № 1(54).

2. Хлебинская А.С., Милешко Л.П., Королева А.И. Анализ экологичности электролитов для анодного окисления металлов и полупроводников // Технологии техносферной безопасности, 2015, № 4(62).

3. Сорокин И.Н., Сеченов Д.А., Милешко Л.П., Королев А.Н. Методические указания по изучению курса «Физико-химические процессы в технологии радиоэлектронных средств и микроэлектроники» по теме: «Электрохимические технологические процессы». Ч.III. Электролитическое осаждение металлов. – Таганрог: Изд-во: ТРТИ, 1988.– 67 с.

4. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник в 2-х томах под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985 - 240 с.

А.А. Косарев, А.А. Калинкина,
А.Ф. Жуков, Т.А. Ваграмян

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва,
alex_221_93@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ В СКВОЗНЫХ ОТВЕРСТИЯХ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Равномерная металлизация сквозных отверстий печатных плат может достигаться при использовании сернокислых электролитов с добавками и высоким содержанием серной кислоты при постоянном токе [1] и в реверсных режимах [2]. В настоящей работе по методике, описанной в [3], проведена оценка возможности повышения рассеивающей способности сернокислого электролита меднения в ячейке Херинга-Блюма в реверсном режиме с прямоугольными импульсами тока при частотах ~0,6; 5; 10; 50 Гц, в том числе при использовании добавок (таблица 1).

Таблица 1 Составы электролитов

Компоненты электролитов	Концентрация компонентов	
	1	2
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, г/л	60	60
H_2SO_4 , г/л	230	230
NaCl , мг/л	-	120
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	-	0,5
Cupracid TP Leveller, мл/л	-	20
Cupracid Brightner, мл/л	-	2

Применение реверсного тока в отсутствие добавок позволяет незначительно увеличить рассеивающую способность электролита на ~5-6% по сравнению с режимом постоянного тока (рис. 1). Небольшой эффект реверса тока может быть обусловлен тем, что величины поляризуемости dE/di для катодной и анодной поляризационных кривых при средней рабочей плотности тока $|i|$ 0,5 А/дм² в электролите без добавок близки и составляют соответственно 3,74 и 3,03 (В·см²)/А (рис. 2). Применение добавок позволяет не только повысить катодную поляризацию на ~200 мВ, но и приводит к возрастанию катодной поляризуемости до 6,5 (В·см²)/А по сравнению с наблюдаемой для анодного направления — 3,46 (В·см²)/А. Наибольшей оказалась величина рассеивающей способности электролита с добавками для реверсного режима с частотой ~50 Гц — 30 % (рис. 1). в этих условиях были получены гладкие блестящие покрытия.

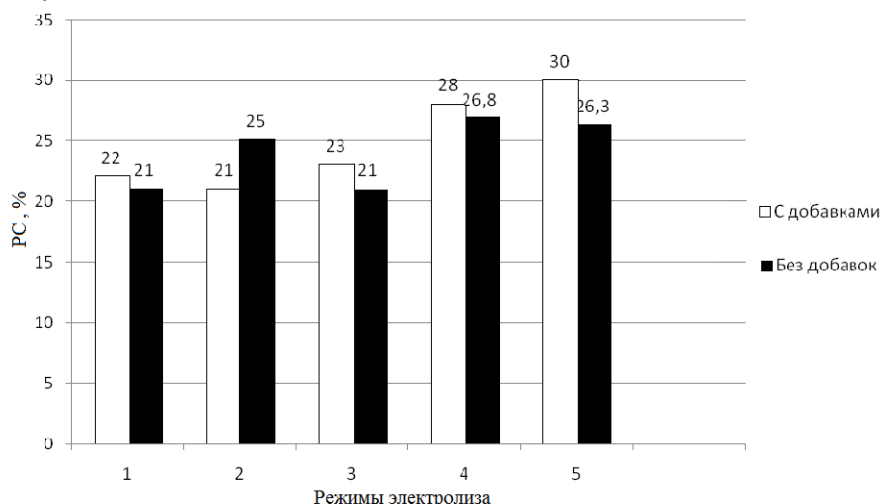


Рисунок 1 Рассеивающая способность электролита меднения с добавками и без них при постоянном токе (1) и в импульсных режимах (2-5): 2 - $t_k = 1$ с, $t_a = 0,6$ с; ~0,6 Гц; 3 - $t_k = 200$ мс, $t_a = 10$ мс; ~5 Гц; 4 - $t_k = 100$ мс, $t_a = 5$ мс; ~10 Гц; 5 - $t_k = 20$ мс, $t_a = 1$ мс; ~50 Гц. Плотность тока $i_k = 1$ А/дм², $i_a = 1$ А/дм²

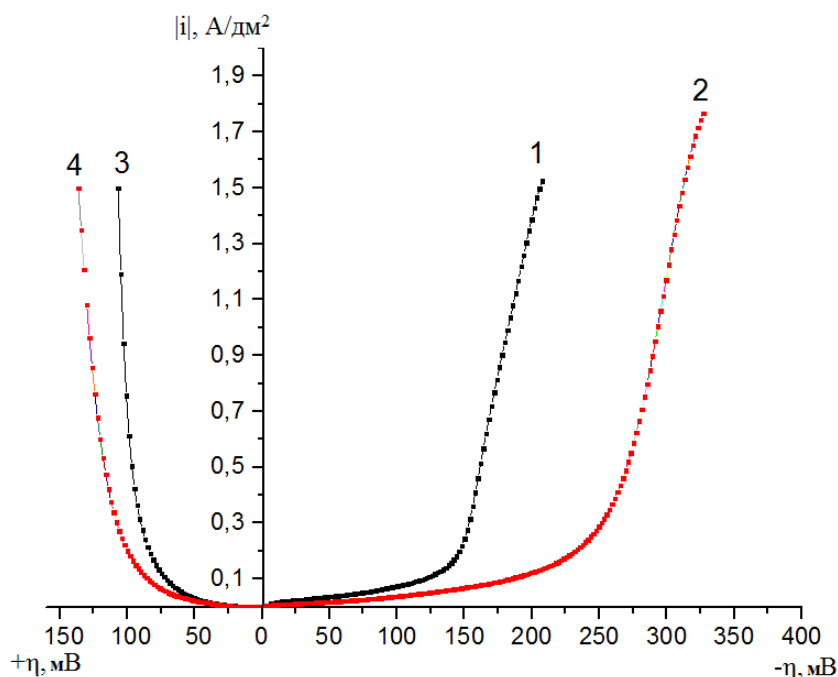


Рисунок 2. Катодные (1,2) и анодные (3,4) потенциодинамические кривые, записанные со скоростью 2 мВ/с: 1, 3- электролит без добавок; 2, 4- электролит с добавками

На основании полученных результатов в настоящей работе для металлизации сквозных отверстий диаметра 0,4 мм в образцах фольгированного диэлектрика толщиной 1,56 мм в качестве основного реверсного режима был выбран реверс тока с частотой ~ 50 Гц. С целью усиления положительного влияния реверса на рассеивающую способность электролита амплитуду обратного импульса согласно рекомендациям [4] увеличили до $3 \text{ A}/\text{dm}^2$. Для уменьшения вклада ограничений массопереноса в скорость осаждения меди внутри отверстий осуществляли покачивание катодной штанги в горизонтальном направлении с частотой 30 мин^{-1} и амплитудой 2,5 см. Равномерность распределения электроосажденной меди оценивали как отношение толщины покрытия в середине отверстия к наружной (относительная толщина осадка в %). Толщину покрытия определяли по микрофотографиям поперечных шлифов (рис. 3).

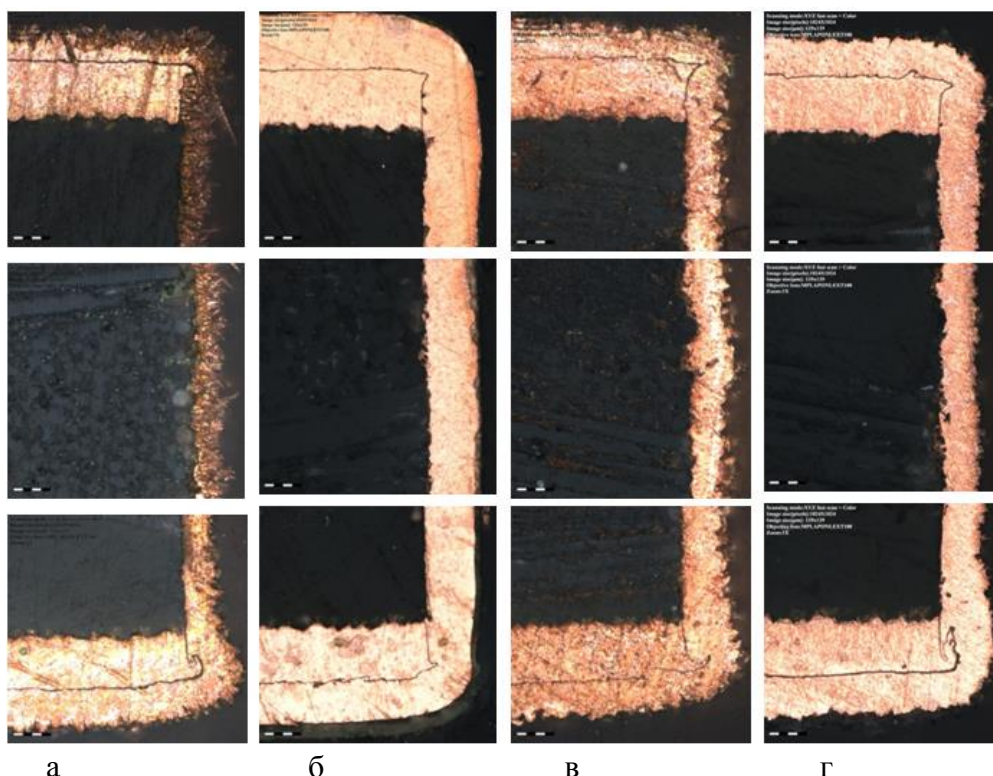


Рисунок 3. Микрофотографии сквозных отверстий диаметра 0,4 мм($\times 2000$) при следующих условиях электроосаждения меди: а – электролит 1, $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$; б – электролит 2, $i_k = 1 \text{ А/дм}^2$; в – электролит 1, частота реверса тока $\sim 50 \text{ Гц}$; г - электролит 2, частота реверса тока $\sim 50 \text{ Гц}$

В фоновом растворе равномерность распределения меди заметно улучшается при реверсировании тока по сравнению с режимом постоянного тока: от ~ 70 до $\sim 100 \%$ (таблица 2). В этих условиях получают шероховатые покрытия. В присутствии комплекса добавок поверхность электроосажденной меди заметно сглаживается, особенно в режиме постоянного тока. Относительная толщина покрытия составляет около 100 %.

Таблица 2 Распределение осадка меди в отверстиях диаметра 0,4 мм

Режимы электролиза				Добавки	Распределение меди, %
t_k , мс	t_a , мс	i_k , А/дм ²	i_a , А/дм ²		
—	—	1	—	-	70
—	—	1	—	+	99
20	1	1	3	+	94
20	1	1	3	-	113

Таким образом, формирование равномерного слоя меди внутри сквозных отверстий печатных плат диаметра 0,4 мм в данных условиях перемешивания достигается при электроосаждении меди из раствора с добавками как в условиях постоянного тока, так и в реверсном режиме. Обнаружено, что реверсирование тока в фоновом растворе с высокой концентрацией серной кислоты также позволяет обеспечить получение равномерного, но несколько шероховатого покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jing Xiang, Shouxu Wang, Ling Li. Electrochemical factors of levelers on plating uniformity of through-holes: simulation and experimentes // Journal of the electrochemical society. 2018. 165 (9). P. 359-365.

1. Wang Z.X., Wang S., Yang Z., Wang Z.L. Influence of additives and pulse parameters on uniformity of through-hole copper plating // Transactions of the Institute of metal finishing. 2010. V. 88. № 5. P. 272-276.

2. Косарев А.А., Калинкина А.А., Ваграмян Т.А., Серов А.Н., Некрасова Н.Е., Кругликов С.С. Исследование влияния параметров импульсного реверсивного тока и состава раствора на рассеивающую способность электролита меднения // Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. том 25. № 2. С. 41-47.

3. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е. Прогнозирование влияния реверса тока на распределение металла на катодной поверхности. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. №23. С.34-38.

Чернышев А.А.^{1,2}, Новиков А.Е.^{1,2}, Шмыгалев А.С.^{1,2},
Исаков А.В.^{1,2}, Зайков Ю.П.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург,

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ РЕНИЕВОГО ПОКРЫТИЯ ИЗ ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

В настоящее время рениевые покрытия получают исключительно из расплавов солей различного состава [1, 2]. Рений, полученный из расплавов солей, имеет крупнокристаллическую структуру, что негативно влияет на сплошность покрытия сложнопрофилированных изделий. Рений осажденный из водных растворов имеет мелкокристаллическую структуру, кроме того водные растворы имеют большую рассеивающую способность, что

способствует получению более равномерных по толщине осадков. Так же кристаллы металлического рения, полученные из водных растворов, могут выступать центрами кристаллизации для роста осадков рения из расплавов солей. На основании информации, имеющейся в открытых источниках, применение щелочных растворов недопустимо для электроосаждения рения, так как рениевые осадки из данных растворов кристаллизуются в виде оксидов рения. В полной мере это утверждение и справедливо к сульфатным электролитам осаждения рения. Поэтому в качестве раствора электролита была выбрана концентрированная соляная кислота марки ОСЧ. Данные о электрокристаллизации рения из солянокислых растворов отсутствуют в литературе.

Целью работы было показать принципиальную возможность получения мелкокристаллического рениевого осадка из водного раствора на поверхности формообразующей оснастки.

Для экспериментального исследования процесса осаждения рения был использован раствор соляной кислоты с концентрацией 200-350 г/л, содержащий соединения рения в пересчете на металл 0,5-10 г/л. Концентрацию рения в растворе задавали предварительным анодным растворением металлического рения. В качестве анода использовали рениевый штабик марки ШРО, в качестве катода никелевая полоса марки НП-1. Рабочая температура электролита варьировалась в интервале от 25 до 40 °С. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме с поддержанием катодная плотность тока в интервале от 0,1 до 1 А/см² в течении 25 – 55 минут. В ходе процесса электроосаждения были получены образцы никеля, покрытые тонким слоем рениевого покрытия, которые были проанализированы методом рентгеновской дифракции, а также SEM. Результаты анализов представлены на рисунках 1-2.

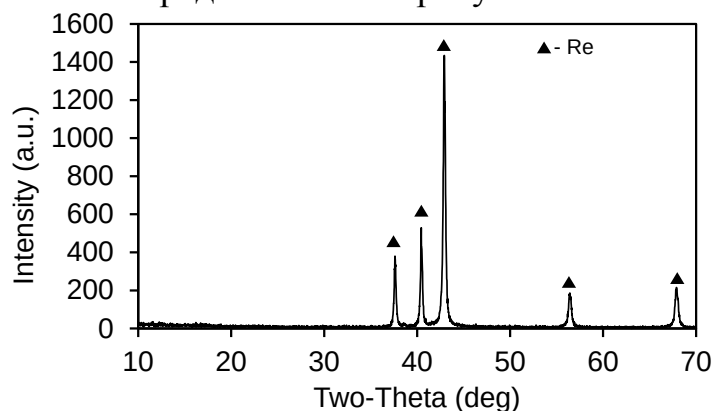


Рисунок 1 – Дифрактограмма рениевого осадка

Данные сканирующей электронной микроскопии показывают, что на поверхности никелевой подложки в результате электролиза формируется пленка. Общий вид пленки характерен для электролитических осадков, сформированных электролизом водных растворов. Пленка равномерно расположена по всей поверхности катода. Выявлены места вторичной кристаллизации (кластеры, Рисунок 2 б). Средний размер кластеров при вторичной кристаллизации на ренийевой пленке составил 4 мкм. На рисунке 3 представлена схема перекрытия диффузионных зон кластеров при вторичной кристаллизации.

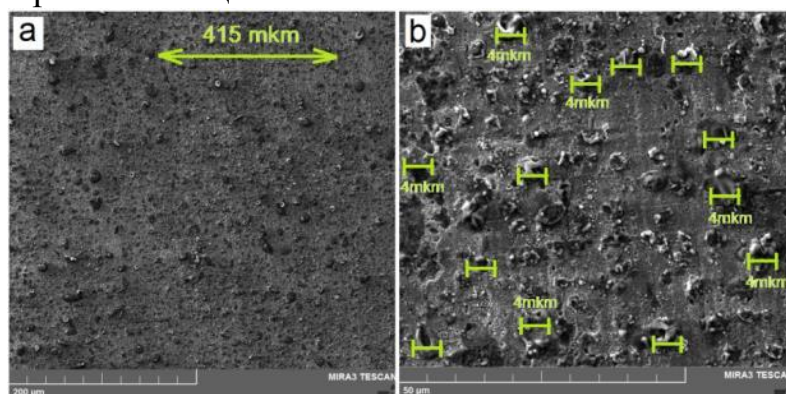


Рисунок 2 – Типичные данные электронной микроскопии электролитического осадка рения на никелевой подложке

Таким образом, условий, при которых протекает образование пленки необходимо и достаточно для реализации процесса нанесения подслоя. Использование подслоя – техническое решение, которое может быть использовано для кристаллизации более толстых слоев в расплавах.

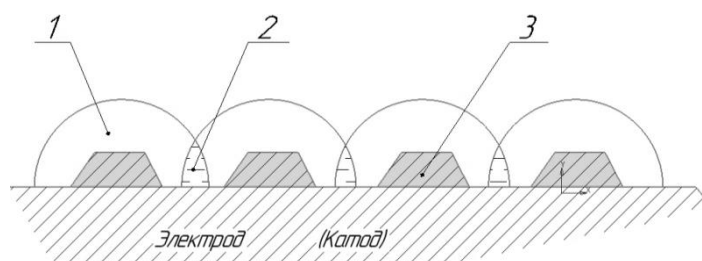


**Рисунок 3 – Схема перекрытия диффузионных зон:
1 – Диффузионная область; 2 – Перекрытие диффузионных областей; 3 – Зародыш новой фазы**

Наличие родственной фазы положительно скажется на структуре и морфологии катодных осадков, выращенных на ней. Однако процесс зародышеобразования в данном случае не исследован электрохимическими методами. Дальнейшее его изучение и

выявление механизма кристаллизации откроет возможность регулировать структуру ренийевого подслоя.

Так же были проведены исследования, направленные на определение аниона, из которого происходит электроосаждение рения. Для чего в электролит для осаждения рения был добавлен раствор насыщенного хлорида цезия. Концентрация хлорида цезия задавалась на пределе растворимости и составила 1500 г/л. В полученном электролите так же было проведено электроосаждение ренийевого осадка, в ходе которого наблюдалось образование солевого осадка на аноде (рисунок 4).



Рисунок 4 – Общий вид ренийевого анода, покрытого солевым осадком

За счет разных выходов по току на аноде и катоде, в прианодном пространстве накапливаются ренийсодержащие ионы, которые взаимодействуют с насыщенным раствором хлорида цезия до образования ренийсодержащей соли по уравнению (1).



При достижении концентрации, соответствующей пределу растворимости данной соли, наблюдается кристаллизация солевой фазы на аноде. Для определения фазового состава, полученного солевого осадка, анод извлекали из раствора и сушили на воздухе. После чего солевой осадок удаляли с анода скальпелем, и измельчали в агатовой ступке. Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции с использованием автоматического рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC. Полученные дифрактограммы были интерпретированы в программе MDI JADE 6.5 и представлены на рисунке 5.

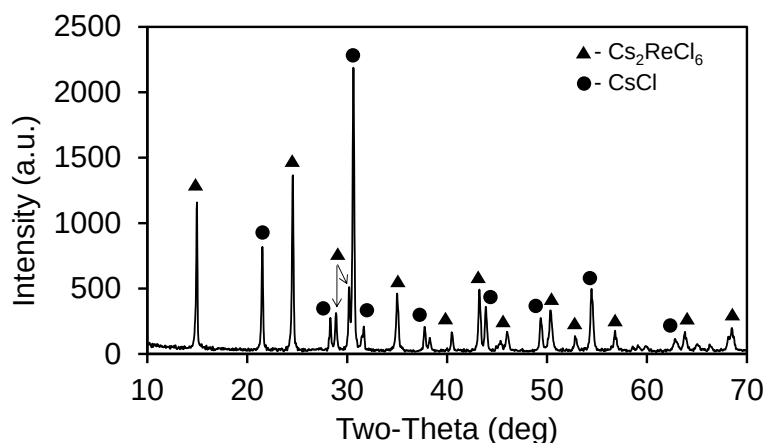


Рисунок 5 – Дифрактограмма солевого осадка

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что полученный солевой осадок не содержит оксидных фаз, следовательно, разряд рения на катоде идет из аниона хлоррената. Данная особенность благоприятно влияет на кристаллизацию рения в металлическом виде, в отличие от других водных растворов.

Таким образом, в совокупности полученных данных можно сделать вывод, о том, что электролитическое осаждение из водного раствора соляной кислоты содержащей соединения рения позволяет формировать равномерный металлический подслоя – рениевую пленку. Полученная рениевая пленка может быть использована для дальнейшего нанесения рения, в том числе из расплавов солей.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы». Соглашение № 14.578.21.0238., уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI57817X0238.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chernyshev A.A. // Journal of The Electrochemical Society. 2018. V. 165 (10). P. D427-D431.
2. Молчанов А.М. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 16. С. 78-81.

М.А. Симонова, А.А. Абрашов,
Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

АДГЕЗИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

В последние годы отмечается рост использования магниевых сплавов в качестве конструкционных материалов, что обусловлено уникальным сочетанием свойств: малого удельного веса, высокой прочности, пластичности, демпфирующей способности и технологичности. Особенно востребованы эти материалы в авиационной промышленности. Экономия в весе конструкции при замене алюминия составляет 20-30 % [1].

Недостатком магниевых материалов является их низкая коррозионная стойкость, обусловленная высокой электроотрицательностью. Одним из самых эффективных способов улучшения коррозионной стойкости магниевых сплавов является формирование на их поверхности конверсионного адгезионного покрытия с последующим нанесением ЛКП [2-4].

В качестве адгезионных слоев под ЛКП перед окрашиванием магния и его сплавов широко используются хроматные покрытия.

Однако с ужесточением экологических требований применение хроматов ограничивается и в дальнейшем, по-видимому, будет полностью прекращено.

В последние годы в мировой практике в качестве альтернативы хроматным слоям на магнии и его сплавах используются наноразмерные конверсионные титан- и/или цирконийсодержащие адгезионные покрытия, полученные из растворов на основе гексафторциркониевой и гексафтортитановой кислот [4,5].

Настоящая работа посвящена разработке процессов нанесения адгезионных конверсионных покрытий на поверхности магниевого сплава МА2-1 широко применяющегося в различных областях промышленности.

Были определены интервалы концентраций H_2ZrF_6 и H_2TiF_6 , в которых удавалось получать на поверхности магниевого сплава сплошные покрытия с максимальной защитной способностью.

Допустимые значения рН раствора находятся в интервале 4,0-5,0 единиц: вне этого диапазона покрытия либо вовсе не формируются ($pH \leq 4,0$), либо являются неравномерными и несплошными ($pH \geq 5,0$).

В качестве буферизирующих добавок были опробованы такие

гидроксикарбоновые кислоты, как яблочная, лимонная, винная и молочная, значения рК которых находятся в интервале 3,5-5,5 единиц.

Введение в рабочий раствор винной или лимонной кислоты в количестве 1,0-2,0 г/л не только стабилизирует рН раствора, но и приводит к двукратному возрастанию ЗС, а также улучшению однородности формирующихся покрытий.

Для исследования химического состава покрытий был использован метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Обзорные РФЭ спектры покрытий выявили наличие в покрытии соединений циркония, титана, магния, фтора и кислорода (рис 1).

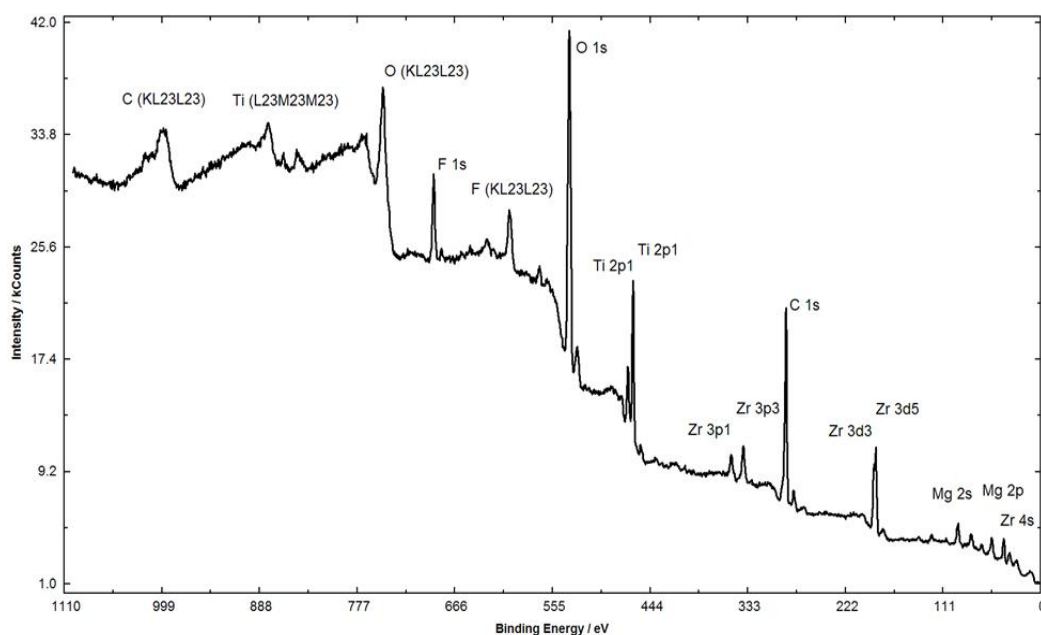


Рисунок 1 – Обзорный РФЭ спектр образца с титан- и цирконийсодержащим покрытием

Отдельные спектры элементов позволили установить, в виде каких соединений указанные элементы включаются в покрытие.

Широкий пик кислорода можно интерпретировать как смесь оксидов титана и циркония. Магний присутствует в виде оксида и фторида магния. Положение пиков энергии для титана и циркония соответствует оксидам TiO_2 и ZrO_2 .

Как и следовало ожидать, защитная способность покрытий зависит от продолжительности их формирования: ЗС возрастает в течение первых 5 минут процесса и затем стабилизируется. Обработка в растворе свыше 8 мин нежелательна, поскольку это приводит к снижению защитной способности формирующихся покрытий. Эти данные согласуются с результатами эллипсометрических

исследований. Толщина покрытий, возрастает в течение 5 мин процесса и затем стабилизируется на значении 70 нм.

Установлено, что введение в раствор парамолибдата аммония в количестве до 0,3 г/л позволяет сократить продолжительность формирования покрытия до 3 минут.

Исследовано влияние температуры раствора на свойства покрытий и выявлено, что его нагревание до 40°C не приводит к существенным изменениям внешнего вида и защитной способности покрытий, а при более высоких температурах (>40°C) происходит снижение их защитной способности. Поэтому за рабочий диапазон был выбран интервал 18-25°C и было отмечено, что разогрев раствора до 40 градусов (например, в летнее время) допускается.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных полиэфирной порошковой краской магниевых образцов с адгезионным титансодержащим покрытием в сравнении с другими адгезионными покрытиями.

Испытания показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, поскольку глубина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний. Эти покрытия по защитным характеристикам не уступают фосфатным и хроматным покрытиям. Следует отметить, что титан- и цирконийсодержащие покрытия имеют наименьшую толщину и удельную массу в сравнении другими типами адгезионных покрытий (фосфатными, хроматными).

С помощью цифрового адгезиметра PosiTest AT методом отрыва определена адгезия лакокрасочных покрытий с адгезионным титан-и цирконийсодержащим подслоем. ЛКП с данным адгезионным подслоем обладают более высокой прочностью сцепления с основой по сравнению с фосфатными и хроматными покрытиями.

Разработан процесс нанесения адгезионных титан- и цирконийсодержащих покрытий на сплав магния МА2-1, которые по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с хроматными покрытиями и могут являться альтернативой последним.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00440»

ЛИТЕРАТУРА

1. Fuyong Cao, Guang-Ling Song, Andrej Atrens, Corrosion and passivation of magnesium alloys. // Corrosion Science. 2016. Vol. 111. P. 835-845.

2. C. E. Castano, S. Maddela, M. J. O'Keefe, Y. M. Wang, A Comparative Study on the Corrosion Resistance of Cerium-Based Conversion Coatings on AZ91D and AZ31B Magnesium Alloys. // ECS Transactions. 2012. Vol. 41 (15). P. 3-12.

3. Fusheng Pan, Xu Yang, Dingfei Zhang, Chemical nature of phytic acid conversion coating on AZ61 magnesium alloy. // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255. P. 8363–8371.

4. X.B. Chen, N. Birbilis, T.B. Abbott, Review of Corrosion-Resistant Conversion Coatings for Magnesium and Its Alloys. // CORROSION. 2011. Vol. 67, No. 3. P. 035005-1–035005-16

5. Aihua Yi, Jun Du, Jian Wang, Songling Mu, Guoge Zhang, Wenfang Li, Preparation and characterization of colored Ti/Zr conversion coating on AZ91D magnesium alloy. // Surface & Coatings Technology. 2015. Vol. 276. P. 239-247.

Абрашов А.А., Спиридонова А.А., Григорян Н.С.,
Ваграмян Т.А., Рахчеева Н.Д.
РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Наиболее распространенным способом пассивации цинковых покрытий в настоящее время все еще остается процесс хромирования в растворах на основе соединений шестивалентного хрома. Защитные свойства хроматных покрытий обусловлены барьерными свойствам пленок, состоящих из труднорастворимых соединений Cr(III) и присутствием в поверхностном слое пленки водорастворимых соединений Cr(VI), являющихся сильным ингибитором коррозии цинка.

Соединения шестивалентного хрома, входящие как в состав растворов хромирования, так и в состав хроматных покрытий, весьма токсичны и являются канцерогенами.

Известные альтернативные хроматным пассивирующие покрытия на цинковых поверхностях (хромитные, фосфатные и др.) не являются полноценной заменой, поскольку уступают им по защитной способности и не обладают способностью к самозалечиванию. В литературе и интернет ресурсах имеются сведения об импортных технологиях пассивации цинковых поверхностей в растворах на основе соединений редкоземельных

металлов, однако составы растворов и режимы процессов авторами не раскрываются [1-4].

Настоящая работа посвящена исследованию процессов бесхроматной пассивации оцинкованной стали в растворах на основе соединений редкоземельных металлов.

С учетом литературных данных в качестве объекта исследования был выбран раствор, содержащий в своем составе перекись водорода (H_2O_2) и ионы редкоземельных металлов (РЗМ), которые вводились в виде их азотнокислых солей: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Исследовано влияние концентраций ионов РЗМ и перекиси водорода на защитную способность получаемых покрытий при температуре раствора ($22-25^\circ\text{C}$), $\text{pH}=3$, продолжительности процесса 45 секунд. Определены оптимальные диапазоны концентраций компонентов в рабочем растворе, в которых формируются покрытия хорошего качества с максимальной защитной способностью (ЗС):

La^{3+} 9-15 г/л; H_2O_2 10-20 мл/л; Nd^{3+} 9-15 г/л; H_2O_2 20-50 мл/л;

Y^{3+} 6-15 г/л; H_2O_2 20-40 мл/л; Ce^{3+} 6-12 г/л; H_2O_2 5-20 мл/л;

Установлено, что для формирования конверсионных покрытий с максимальной ЗС необходимо придерживаться оптимального диапазона pH , который для растворов, содержащих ионы РЗМ и H_2O_2 , составил 2,5-3,0. Подщелачивание данных растворов не рекомендуется, так как выпадает осадок нерастворимых соединений Me^{3+} (для церийсодержащих растворов – Ce^{4+}).

Было показано, что формирование покрытий при температуре $22-25^\circ\text{C}$ и $\text{pH}=3$ ед. завершается в течение 45-50 с., защитная способность покрытий в течение этого времени достигает максимума и далее не изменяется с увеличением продолжительности обработки.

Эксперименты показали, что при температуре раствора менее 20°C в нём формируются покрытия неудовлетворительного качества с низкой защитной способностью, а при нагревании раствора свыше 50°C получаемые покрытия становятся несплошными, их внешний ухудшается, защитная способность снижается. С учетом этих результатов за рабочий был выбран интервал температур раствора $20-50^\circ\text{C}$.

Изучено влияние температуры сушки на защитную способность получаемых покрытий и выявлено, что наибольшей защитной способностью обладают слои, высушенные при температуре $60-120^\circ\text{C}$.

Разрабатываемые покрытия сравнивались с хроматными покрытиями, которые осаждали в растворе следующего состава:

ЦКН-23 40-60 мл/л, серная кислота 1-5 мл/л.

Параметры процесса: температура раствора 18-30°C, pH=1,5-2,0, продолжительность процесса 20-90 с, температура сушки <50°C.

С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур (термошок) образцы прогревались в течение 1 часа при температуре 160°C. Защитная способность хроматных покрытий, как и следовало ожидать, резко снизилась, в то время как защитная способность РЗМ-содержащих покрытий возросла (табл. 1).

Таблица 1 – Защитная способность защитных покрытий до и после термообработки при 160°C в течение 1 ч.

	ЗС, с				
	Ce	La	Nd	Y	Cr
До термообработки	38	84	69	56	40
После термообработки	48	98	70	58	12

Известно, что при наличии небольших повреждений хроматная пленка способна к самозалечиванию, так как имеющаяся на поверхности влага выщелачивает ионы хромовой кислоты, которые, попадая на оголенные места, вновь пассивируют цинк.

Было установлено, что церийсодержащие покрытия обладают способностью к самозалечиванию.

Показано, что сеть царапин на церийсодержащем покрытии начинает зарастать через 10 часов испытаний в 0,003М растворе NaCl. Следует отметить, что лантан-, неодим- и иттрийсодержащие покрытия склонностью к самозалечиванию не обладают.

Проведенные коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что разработанные пассивирующие покрытия на оцинкованных стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности превосходят бесцветные хроматные покрытия (время до появления первых очагов белой коррозии на данных покрытиях составляет 30-40 часов).

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 016-2018»

ЛИТЕРАТУРА

1. Xiaofeng Liu Passivation Effect of Rare Earth Lanthanum on Galvanized Steel // Applied Mechanics and Materials. 2014. Vol. 525. P 31-34.

2. K. Gang, L. Lingyan, L. Jintang, C. Chunshan, Z. Zheng Study on lanthanum salt conversion coating modified with citric acid on hot dip galvanized steel // JOURNAL OF RARE EARTHS. 2010. Vol. 28. №3. P. 461-465.

3. M. Sanchez, M.C. Alonso, P. Cecilio, M.F. Montemor, C. Andrade Electrochemical and analytical assessment of galvanized steel reinforcement pre-treated with Ce and La salts under alkaline media // Cement & Concrete Composites. 2006. Vol. 28. P. 256-266.

4. P. Tianlan, M. Ruilin Rare earth and silane as chromate replacers for corrosion protection on galvanized steel // JOURNAL OF RARE EARTHS. 2009. Vol. 27. №1. P. 159-163.

УДК 621.357, 620.187

В.В. Жилинский, доцент, канд. хим. наук
В.В. Чаевский, доцент, канд. физ.-мат. наук
А.А. Касач, аспирант, маг. техн. наук
Т.Н. Филипович, млад. науч. сотр.
БГТУ, Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДУПЛЕКСНЫХ Ni-ДНА/Ni-ПОКРЫТИЙ НА ТВЕРДОМ СПЛАВЕ

Повышение износостойкости поверхностей с помощью специальных покрытий представляет собой один из наиболее эффективных методов улучшения функционально эксплуатационных характеристик изделий и деталей различного назначения. Новые перспективы развития данного направления раскрываются с использованием нанотехнологий – их реализация позволяет получать покрытия с уникальными свойствами. Установлено, что формирование многослойных наноструктурированных покрытий, состоящих из совокупности чередующихся слоев одного или нескольких типов покрытий или их комбинаций, приводит к возникновению качественно новых свойств по сравнению с однослойными покрытиями, в частности возрастанию твердости, прочности, коррозионной стойкости и др. [1, 2]. Кроме того, использование в многослойных покрытиях наноалмазов, получаемых методом детонационного синтеза взрывчатых веществ (ДНА), в качестве композиционного материала в электрохимических покрытиях (КЭП) приводит к повышению их износостойкости, твердости, коррозионной стойкости, существенной адгезии, резкому снижению коэффициента трения [3].

Целью данной работы было синтезировать на поверхности лезвий ножей фирмы Leitz (Германия) из твердого сплава WC – 3 вес.% Co фрезерного инструмента гальванической обработкой Ni-ДНА/Ni-покрытий и исследовать структуру, фазовый состав и механические свойства сформированных слоев.

Электрохимическое осаждение никеля проводили из раствора следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (200,0 г/л), NaCl (20,0 г/л), H_3BO_3 (20,0 г/л), $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2$ (25,0 г/л). Ni-УДА КЭП осаждалось с использованием экспериментальной установки с применением источника постоянного тока марки DC POWER SUPPLY HY3005-3 в гальваностатическом режиме электролиза при средней катодной плотности тока $4,0 \text{ А/дм}^2$ из электролита следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (250,0 г/л), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40,0 г/л), H_3BO_3 (30,0 г/л), сахарин (1,1 г/л), RADO 57M (6,0 мг/л). Процесс осаждения КЭП проводили при постоянном перемешивании электролита-суспензии. Уровень кислотности до значения pH 4,0 корректировался раствором серной кислоты и контролировался с помощью pH-метра pH-150. Покрытия осаждались при температурах 40–50°C. В качестве дисперсной фазы использовали ДНА марки "УДА-ВК" (ТУ РБ 28619110.001-95). Концентрация ДНА в электролите составляла 1 г/л.

Фазовый состав полученных покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Япония) в Cu-K_α излучении в скользящем режиме под углом 5°.

Морфология и элементный состав сформированных покрытий исследовались с помощью методов РСМА, РЭМ и СЭМ с использованием электронного микроскопа Hitachi S-4800.

Микротвердость испытуемых покрытий определялась микротвердомером AFFRI-MVD M8 (Италия) по методу Виккерса с погрешностью $\pm 15 \text{ НВ}$ при нагрузке 20, 50 и 100 г.

На рентгенограммах дуплексных Ni-ДНА/Ni-КЭП (рис. 1а) отчетливо наблюдаются рефлексy, соответствующие кристаллографическим отражениям от плоскостей решеток карбида вольфрама WC и металлического никеля $\alpha\text{-Ni}$. Кроме того, с учетом анализа результатов рентгенограммы алмазных пленок (рис. 1б) можно заключить, что интенсивный пик никеля от плоскости (111) содержит при $43,9^\circ$ пик алмаза от (111), в то время как пик алмаза от (220) при дифракции около $2\theta \sim 75,3^\circ$ перекрывается с пиком WC и Ni (220). Можно сделать вывод, что Ni-ДНА/Ni-КЭП имели [111] текстуру.

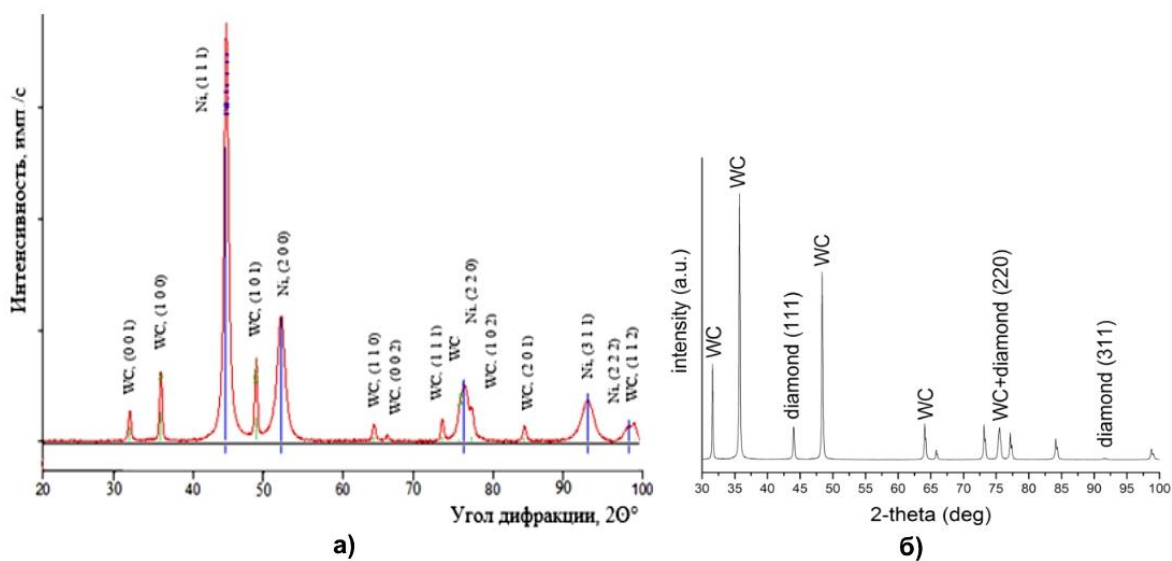
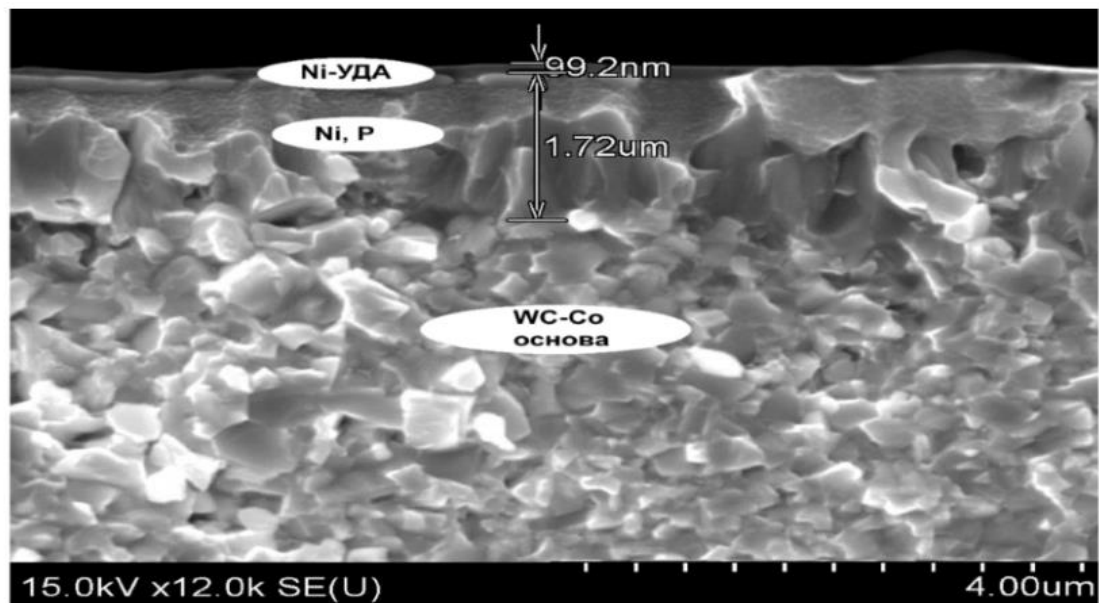
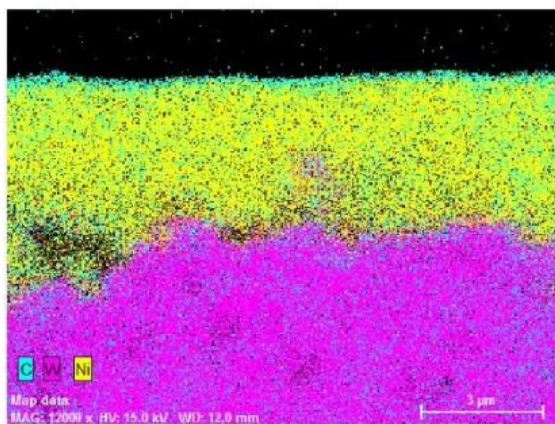


Рисунок 1 – Рентгенограммы Ni/Ni-ДНА-покрытия на твердом сплаве (а) и алмазных пленок на твердом сплаве WC-6 вес.% Co [4] (б)

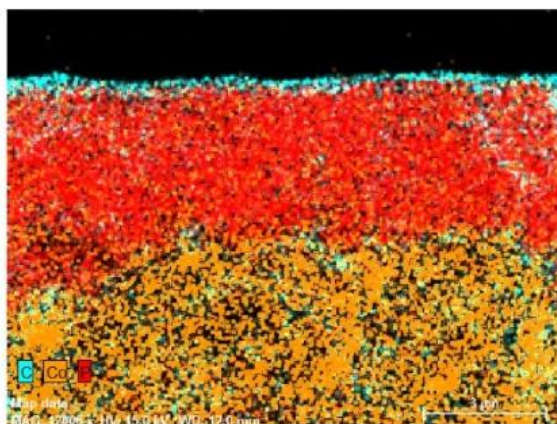
СЭМ-снимок поперечного излома образца (рис. 2а) показывает наличие слоев различной микроструктуры и толщины. Рисунки 2 б, в показывают, что Ni-ДНА слой и слой никеля не перемешиваются друг с другом и основой. Кроме того, слой никеля содержит фосфор (рис. 2 в), что связано с условиями осаждения Ni-покрытия.



a)



б)



в)

Рисунок 2 – Микроструктура образца с Ni/Ni-ДНА-покрытием (а) в характеристическом рентгеновском излучении (б, в)

Морфология поверхностного слоя Ni/Ni-ДНА-покрытия (рис. 3) показывает, что полученные дуплексные покрытия имеют характерную структуру, формируемую кластерами наноалмазов [5].

Значение микротвердости Ni/Ni-ДНА-покрытия составило 590 ± 9 HV, которое меньше микротвердости твердого сплава WC – 3 вес.% Co (3070 ± 90 HV).

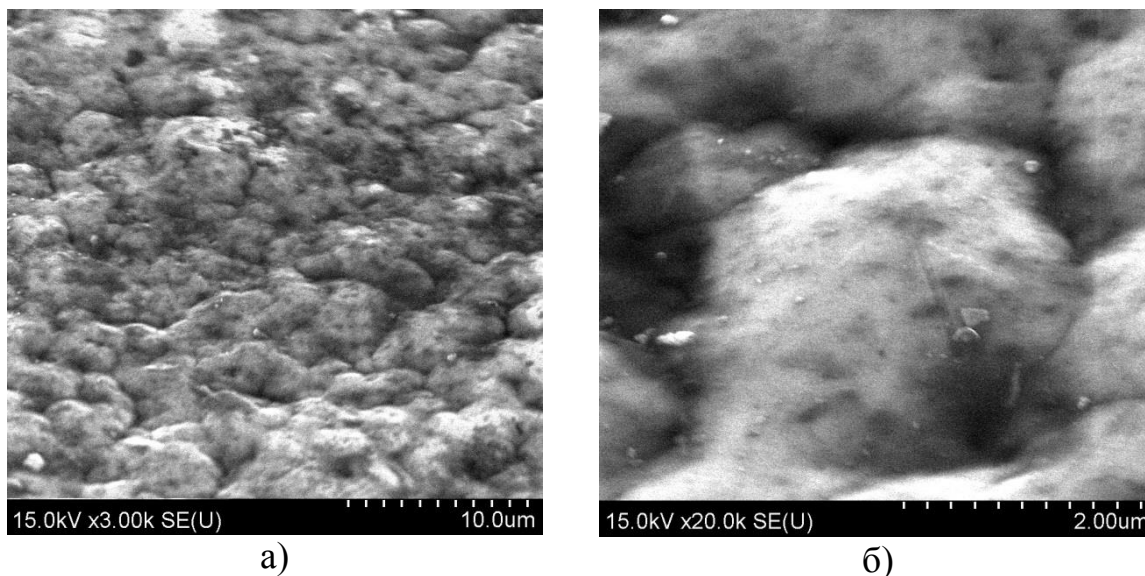


Рисунок 3 – Морфология поверхностного слоя Ni/Ni-ДНА-покрытия при различных увеличениях

Таким образом, разработаны основы технологии нанесения дуплексных Ni-ДНА/Ni-покрытий для упрочнения поверхности лезвий твердосплавных ножей дереворежущего инструмента. Установлено, что сформированное покрытие состоит из отдельных слоев Ni-ДНА и никеля с включениями фосфора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. К. Севидова, Ю. Г. Гуцаленко, Н. В. Крюкова. Повышение износостойкости поверхности наноструктурными покрытиями // Электронная обработка материалов, 2014. – Т. 50, № 3. – С. 92–94.
2. Microstructural, surface and electrochemical properties of a novel Ni-B/ Ni-W-BN duplex composite coating by co-electrodeposition / B. Li [et al.] // Applied Surface Science, 2018. – no. 458. – pp. 305–318.
3. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детанационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии, 2001. – Т. 70, № 7. – С. 687–708.
4. Sandblasting pretreatment for deposition of diamond films on WC-Co hard metal substrates / X. Shen [et al.] // Diamond & Related Materials, 2017. – no. 73. – pp. 7–14.
5. 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.

Л.К. Кушнер¹, ст. науч. сотр.,
А.А. Касач², аспирант,
И.И. Курило², доц, канд. хим. наук,
И.И. Кузьмар¹, канд. техн. наук,
А.А. Хмыль¹, проф., д-р техн. наук
¹БГУИР, Минск,
²БГТУ, Минск

ЭЛЕКТРОЛИЗ СПЛАВА МЕДЬ-ОЛОВО ИМПУЛЬСНЫМ ТОКОМ

Электроосаждение сплавов импульсным током является одним из наиболее эффективных методов, позволяющим изменением только формы поляризующего тока и его параметров оперативно и просто управлять электродным потенциалом и перераспределением парциальных токов разряда компонентов электролита и тем самым изменять состав и свойства сплава в относительно широких пределах.

Электрохимическое осаждение покрытий сплавом медь-олово проводили в разработанном в БГТУ сульфатном электролите. Задачей исследований было установление закономерностей формирования покрытий желтой бронзой с высокими защитно-декоративными свойствами в условиях нестационарного электролиза.

Проведенные исследования показали, что получение на постоянном токе и при комнатной температуре высококачественных покрытий возможно в очень узком диапазоне плотности тока, что ограничивает их применение для металлизации сложнопрофилированных изделий.

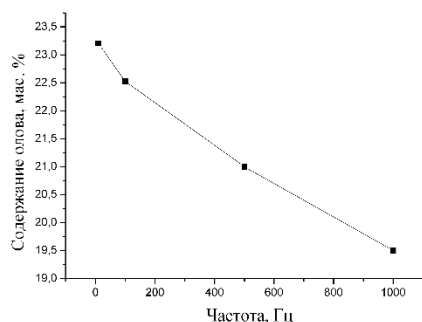
Электроосаждение сплава медь-олово проводили на периодическом токе в диапазоне частоты от 10 до 1000 Гц. Полученные результаты сравнивались с покрытием, осажденном при оптимальной плотности постоянного тока (1,2 А/дм²).

Исследование влияния параметров импульсного тока на состав сплава Cu–Sn показало, что увеличение плотности как постоянного, так и импульсного тока приводит к росту содержания в покрытии олова, как более электроотрицательного компонента (таблица, рисунок 1), так, с увеличением средней плотности импульсного тока от 1 до 2 А/дм² (т.е. изменением $i_{\max}$ от 2 до 4 А/дм²) с частотой 100 Гц и скважностью 2 содержание олова возрастает с 5,44 до 37,39 мас. %, при этом покрытие изменяется от розового блестящего до серого матового. Аналогичная зависимость от плотности тока наблюдается и

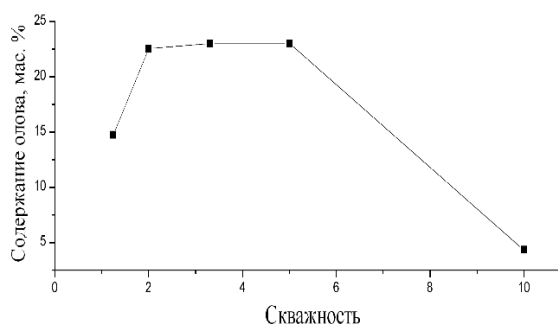
при других частотах и скважностях импульсного тока. Все факторы, вызывающие снижение поляризуемости электрода, способствуют увеличению содержания в сплаве более электроположительного компонента. Так, снижение катодной поляризации с повышением частоты с 10 до 1000 Гц способствует при $i_{\max} = 3 \text{ А/дм}^2$ уменьшению концентрации олова в осадке от 23,25 до 19,05 мас. % (рисунок 1).

Таблица 1 – Влияние режима электролиза на состав и свойства покрытий сплавом медь-олово

Частота ИТ, Гц	Скважность ИТ	$\tau_{\text{пр}}:\tau_{\text{обр}}, \text{ мс}$	$i_{\text{ср}}, \text{ А/дм}^2$	Сод. олова, мас. %	Блеск %	Икор., $\times 10^7, \text{ мА/см}^2$
ПТ			1,2	12,16	23,3	8,66
100	2		1,0	5,44	30,0	6,63
100	2		1,5	22,53	18,3	5,65
100	2		2	37,39	0	111,1
100	1,25		1,5	14,73	35,0	3,19
100	3,33		1,5	23,04	30,0	1,98
100	5		1,5	23,04	33,3	1,29
100	10		1,5	4,34	0	7,82
1000	2		1,5	19,05	12,5	4,93
1000	2		1,75		2,5	2,95
10	2		1,5	23,21	30,83	3,92
333,3	3		1,5	22,53	32,5	2,69
333,3	3		2	29,84	23,3	12,0
333,3	3		1		15,83	18,48
		10:1	1,5	25,58	16,7	2,85
		10:1	2:2	22,13	25	4,66



а)



б)

Рисунок 1– Влияние частоты (а) и скважности (б) импульсного тока на состав покрытий сплавом медь-олово, $i_{\text{ср}} = 1,5 \text{ А/дм}^2$

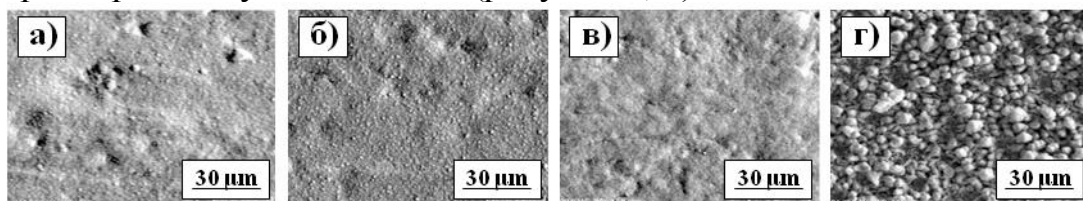
Увеличение скважности импульсов от 1,25 до 5 (т.е. повышение $i_{\max}$ с 2,5 до 10 А/дм^2) при частоте 100 Гц вызывает рост содержания олова с 14,73 до 23,04 масс. %. Дальнейший рост амплитудной плотности тока приводит к уменьшению выхода по току и количества олова (до 4,34 мас. % при $i_{\max} = 15 \text{ А/дм}^2$), что указывает на

определяющее при разряде олова значение диффузионных процессов (возникновение диффузионных затруднений, сопровождающихся интенсивным выделением водорода). Соноэлектрохимическое осаждение покрытий сплава медь-олово способствует повышению содержания меди с увеличением интенсивности ультразвуковых колебаний.

На реверсированном токе формируются блестящие желтые покрытия, причем содержание олова уменьшается с ростом средней плотности тока, т.к. при анодном импульсе тока происходит преимущественное растворение олова.

Таким образом, изменение параметров импульсного и реверсированного тока позволяет управлять составом сплава в широком интервале частоты и амплитудной плотности тока.

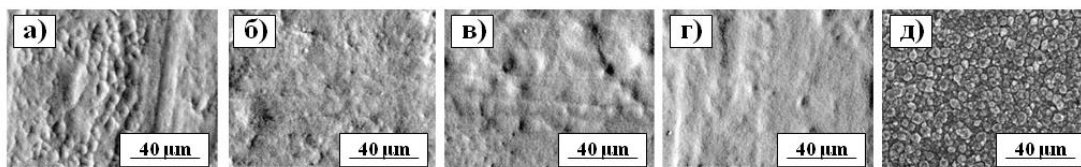
Покрyтия сплавом Cu–Sn, полученные на постоянном токе с $i=1,2$ А/дм², характеризуются мелкозернистостью с развитым микрорельефом (рисунок 2, а). Структура осадков зависит от параметров импульсного тока (рисунки 2, 3).



а - ПТ, $i=1,2$ А/дм²; б - $i_{cp}=1$ А/дм²; в - $i_{cp}=1,5$ А/дм²; г - $i_{cp}=2$ А/дм²

Рисунок 2 - Влияние средней плотности импульсного тока на микрорельеф поверхности покрытий сплавом Cu–Sn, частота 100 Гц, скважность 2

Желтые, мелкокристаллические покрытия с характерным блеском формируются в интервале амплитудных плотностей тока 1,875-7,5 А/дм² при использовании токов частотой 100 Гц, средней плотностью 1,5 А/дм² и скважностью 1,25-5. Увеличение i_{max} до 15 А/дм² ($q=10$) приводит к снижению выхода по току и формированию рыхлых крупнокристаллических осадков.

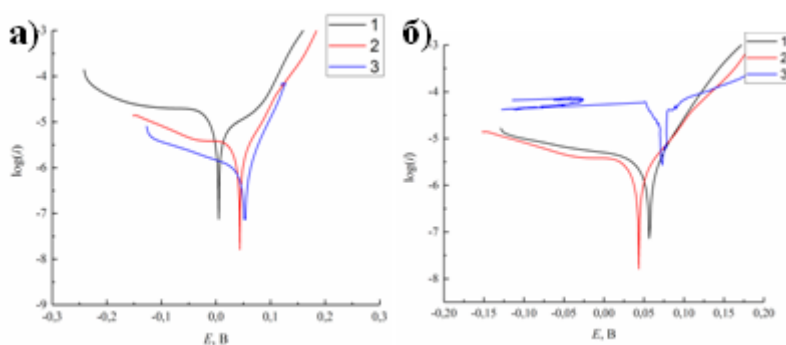


а - $q=1,25$; б - $q=2$; в - $q=3,3$; г - $q=5$; д - $q=10$

Рисунок 3 – Влияние скважности импульсов (q) на микрорельеф поверхности, частота 100 Гц, $i_{cp}=1,5$ А/дм²

Защитно-декоративные свойства покрытий сплавами зависят от их количественного и фазового состава, структуры, наличия примесей. Как следует из таблицы, нестационарный электролиз позволяет повысить блеск покрытий, который возрастает со снижением частоты импульсного тока и при воздействии ультразвука, имеет экстремальный характер зависимости от средней и амплитудной плотности тока, а также состава сплава.

Исследование коррозионной стойкости покрытий методом потенциодинамической поляризации, показало, что токи коррозии зависят от состава и структуры сплавов, которые, в свою очередь, определяются параметрами периодического тока (таблица, рисунки 4, 5). Варьируя частоту, плотность тока, длительность паузы, прямого и обратного импульса, определены оптимальные условия формирования покрытий с повышенной коррозионной стойкостью в широком диапазоне скважности и амплитудной плотности тока.



а – 1 - ПТ; 2 - 100 Гц, $q=2$; 3 - 333,3 Гц, $q=3$; б - 1 - $i_{cp} = 1 \text{ А/дм}^2$; 2 - $i_{cp} = 1,5 \text{ А/дм}^2$; 3 - $i_{cp} = 2 \text{ А/дм}^2$; 100 Гц, $q=2$

Рисунок 4 – Потенциодинамические поляризационные кривые в 3%-ом растворе NaCl покрытий Cu-Sn

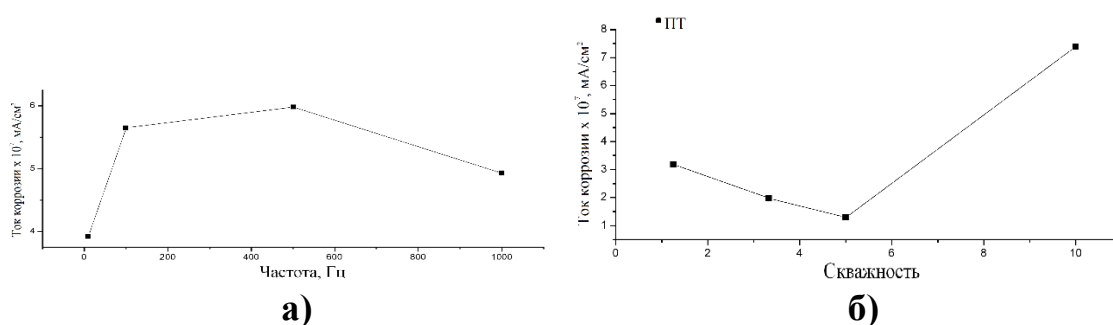


Рисунок 5 – Влияние частоты (а) и скважности (б) импульсного тока на коррозионную стойкость сплава медь-олово, $i_{cp} = 1,5 \text{ А/дм}^2$. Ток коррозии на постоянном токе равен $8,66 \times 10^{-7} \text{ А/см}^2$

В ходе проведенных исследований установлено, что импульсный электролиз сплава медь-олово позволяет расширить рабочий интервал плотностей тока для получения покрытий заданного состава и с высокими защитно-декоративными свойствами.

Е.С. Соболева,

А.А. Павлов,

Д.О. Губанова

Ярославский государственный технический университет, Ярославль

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ИМЕЮЩЕМ В СВОЕМ СОСТАВЕ ФТОРОПЛАСТ

Повышение износостойкости и антифрикционных свойств деталей машин и механизмов путем нанесения электрохимических покрытий общеизвестно, и с давних пор находит широкое применение в машиностроении и приборостроении. Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из актуальных направлений современной гальванотехники. Принцип получения КЭП основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий соосаждаются дисперсные частицы различных размеров и видов. Включаясь в покрытия, частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают им новые качества (антифрикционные, магнитные, каталитические). Благодаря этому КЭП находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. Особенно возрос интерес к фторированным полимерным материалам.

Поэтому данные исследования посвящены разработке антифрикционных никельфторопластовых покрытий, полученных из разработанных электролитов-суспензий, содержащей в качестве второй фазы полимерную составляющую, а именно, фторопластовый порошок (сополимер тетрафторэтилена, имеющей структурную формулу $(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -)_n - (- \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_m$) Фторопласт-40 – частично фторированный полимер. Обладает рядом уникальных свойств[2]. Для нанесения никельфторопластовых покрытий готовили суспензии на основе сополимера тетрафторэтилена с этиленом, диспергированного в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) и сульфатно-хлоридного электролита никелирования Уоттса, при этом в него вносили расчетное количество фторопласта 100 г/дм³

и осуществляли диспергирование на механической мешалке ЕР-10 в течение одного часа.

Концентрация компонентов в сульфатно-хлоридном электролите никелирования Уоттса составляла, г/дм³:

NiSO₄×7H₂O – 200 – 250; NiCl₂×6H₂O – 25 - 30; H₃BO₃ – 25 – 30;
Условия pH = 4,5 – 5,5; t = 20 - 25°C.

Проводили предварительную обработку.

Состав раствора обезжиривания для стальных деталей, г/дм³:

NaOH – 30-50; Na₂CO₃ – 20-35; Na₃PO₄·12H₂O – 30-50;

Состав раствора электрохимического активирования стальных деталей:

NiCl₂×6H₂O – 200-250 г/дм³

HCl – 70-85 мл/дм³ (плотность ρ = 1,19 г/см³)

i_к = 2 -3 А/дм², τ = 3 – 5 мин, t = 15 - 25 °С.

И затем проводили нанесение композиционного никельфторопластового покрытия на предложенных образцах для испытание их на трение. Режимы осаждения (плотность тока 1 А/дм², времени электроосаждения 60 минут, толщина покрытия 60-70 мкм).

Оценка коэффициента трения на "ЧМТ-1" при исследовании антифрикционных покрытий производится по методу тарированного датчика линейных перемещений.

Тогда коэффициент трения это отношение момента трения на произведение осевой нагрузки и среднего диаметра кольца износа

$$\mu = \frac{M_{тр}}{N \cdot d_{cp}}$$

Согласно вышеуказанной формуле в результате испытаний антифрикционных покрытий при определенной нагрузке равной 50 килограмм, получили следующие данные: в таблице 1 результаты по исследованию коэффициента трения сталь по стали, в таблице 2 результаты по исследованию коэффициента трения сталь по никельфторопластовому покрытию

**Таблица 1 – Результаты по исследованию коэффициента трения
сталь по стали**

Нагрузка, г	Перемещение, мм	Нагрузка, г	Момент трения, г*мм	Коэффициен т трения
50000	9,95	200,7112	15675,54472	0,24

**Таблица 2 – Результаты по исследованию коэффициента трения
сталь по никельфторопластовому покрытию.**

Нагрузка, г	Перемещение, мм	Нагрузка, г	Момент трения, г*мм	Коэффициент трения
50000	5,95	126,7272	9897,39432	0,015

Как видно, из экспериментальных исследований никельфторопластовые покрытия имеют низкий коэффициент трения.

В рамках работы данные антифрикционные покрытия предполагается использовать в кинематических парах топливного насоса высокого давления ТНВД, нагрузка в которых порядка 50 килограмм/мм².

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. М., «Химия», 1977.
2. Энциклопедия полимеров. Ред. Коллегия: В.А. Кабанов (глав. ред.) [и др.] Т.3- м., «Советская энциклопедия», 1977. (Энциклопедия. Словари. Справочники). Т.3 П-Я. 1977. 1152 стб. с илл.

УДК 669.721.5

И.А. Козлов, С.С. Виноградов, д-р техн. наук
ФГУП «ВИАМ», Москва

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ ИЗ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Широкому применению плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) магниевых сплавов препятствуют: высокие энергозатраты, сложность получения стабильного качества покрытия на одном и том же сплаве с различной термической обработкой, низкие защитные свойства ненаполненного ПЭО покрытия при толщинах менее 40 мкм.

В связи с этим проведён комплекс исследований, направленных на разработку энергетически эффективной технологии модифицирования поверхности методом плазменного электролитического оксидирования на примере наиболее распространённого магниевого сплава МЛ5, включающей

предварительную обработку поверхности сплава, совершенствование режима поляризации, а также оптимизацию состава электролита.

В процессе исследований установлено, что технология ПЭО с применением коротких прямоугольных импульсов поляризующего напряжения обеспечивает снижение затрат на электроэнергию при сохранении свойств ПЭО покрытия аналогичными свойствам покрытия, полученным по стандартной технологии [2].

Доказана необходимость релаксирующей паузы после анодного поляризующего импульса, обеспечивающей естественное затухание микроплазменного разряда и полное протекание электрохимических процессов, что благоприятно сказывается на структуре и защитных свойствах ПЭО покрытия на магниевом сплаве МЛ5 [3, 4].

Установлено, что наиболее компактное покрытие с меньшим количеством дефектов и сквозных пор формируется в интервале токовых соотношений $I_a:I_k = 1,1$. При меньших и больших соотношениях $I_a:I_k$ формируется покрытие меньшей толщины и с большим количеством дефектов [5].

Показано, что введение в состав электролита тринатрийфосфата увеличивает скорость роста ПЭО покрытия в среднем на 23-25 %, увеличивает изоляционные свойства покрытия на 24 % и снижает ток коррозии на порядок [6].

Установлена зависимость структуры и защитных свойств ненаполненного плазменного электролитического оксидного покрытия от электрохимической неоднородности обрабатываемой поверхности. Для исключения отрицательного влияния алюминий-содержащих фаз на структуру и защитные свойства ПЭО покрытия предложен способ предварительного травления сплава МЛ5 [7].

На основании полученных данных сформулированы практические рекомендации для промышленного освоения технологии плазменного электролитического оксидирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.А. Козлов, С.С. Виноградов, К.Г. Тарасова, Н.В. Кулюшина, В.А. Манченко. Плазменное электролитическое оксидирование магниевых сплавов (обзор)// Авиационные материалы. 2019. № 1. С. 23-36.

2. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В. Влияние формы поляризующих импульсов на структуру и защитные свойства ПЭО покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2017. № 8 (56). С. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 16.04.2018).

DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-8-12-12.

3. Козлов И.А., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е. Влияние формы поляризующего тока на защитные свойства плазменного электролитического покрытия на сплаве МЛ5 // Материаловедение. 2015. № 9. С. 25-31.

4. Kozlov I.A., Kulyushina N.V., Kuttyrev A.E. Influence of polarizing current form on protective properties of plasma-sprayed electrolytic coating on alloy ML5 //Inorganic Materials: Applied Research. 2016. Т. 7. № 1. С. 119-125.

5. Козлов И.А., Виноградов С.С., Кулюшина Н.В., Кутырев А.Е., Пастухов А.С. Влияние соотношения амплитуд поляризующего тока на защитные свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5// Коррозия: материалы, защита. 2016. № 11. С. 40-48.

6. Козлов И.А., Виноградов С.С., Наприенко С.А Структура и свойства ПЭО-покрытия, формируемого на сплаве МЛ5 в силикатно-фосфатном электролите // Коррозия: материалы, защита. 2017. № 8. С. 35-41.

7. Козлов И.А., Виноградов С.С., Уридия З.П., Дуюнова В.А., Манченко В.А. // Эффект предварительного травления сплава МЛ5 перед плазменным электролитическим оксидированием Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. № 9. С. 32-42. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.09.2018).

УДК 621.785.5

А.В. Жиров, доц. канд. техн. наук
С.Ю. Шадрин, доц. канд. техн. наук
(Костромской государственной университет, г. Кострома)

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛООБМЕНА ПРИ АНОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОМ ПОЛИРОВАНИИ СТАЛЕЙ

Анодный электролитно-плазменный нагрев относится к скоростным видам химико-термической обработки и позволяет осуществлять закалку и диффузионное насыщение металлов легкими элементами, а при повышенном напряжении полирование их поверхности [1]. Технология электролитно-плазменного полирования позволяет обрабатывать в водных растворах солей изделия из нержавеющей и углеродистых сталей, медных и алюминиевых сплавов, латуни, цинка, титана, кремния [2]. Изучение физических механизмов процесса анодного электролитно-плазменного полирования позволит улучшить технологию полирования и

расширить класс обрабатываемых деталей. Целью данной работы является измерение тепловых потоков, действующих в трехфазной системе анод–парогазовая оболочка–электролит при анодном электролитно-плазменном полировании стальных образцов для последующего построения теплофизической картины явления.

Экспериментальные исследования проводились на установке, схема которой представлена на рисунке. В качестве рабочей камеры использовался диэлектрический стакан диаметром 250 мм и высотой 255 мм, внутри которого располагались электрохимическая ячейка и теплообменник. Электрохимическая ячейка представляет собой

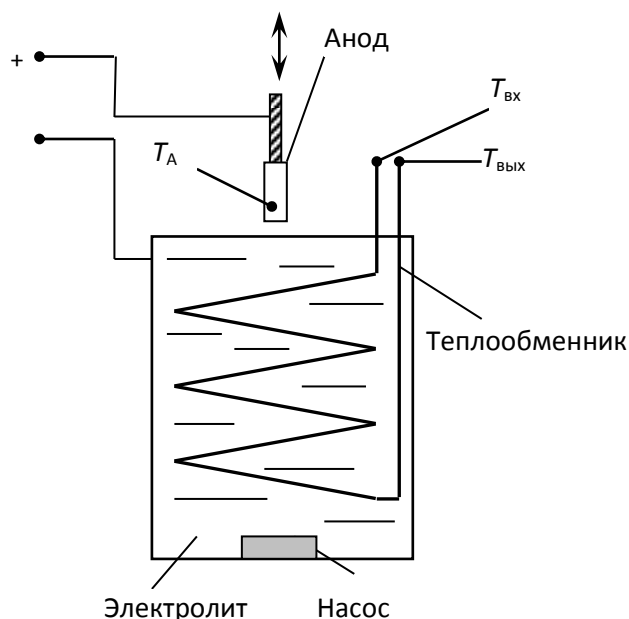


Рис. Схема установки

цилиндрический сосуд из нержавеющей стали диаметром 115 мм и высотой 225 мм. На дне ячейки располагался погружной насос обеспечивающий циркуляцию электролита. Теплообменник представлял собой змеевик из нержавеющей гофрированной трубы длиной 4 м (5 витков диаметром 200 мм). Охлаждение электролита в рабочей камере осуществлялось водопроводной водой, скорость которой регулировалась поплавковым ротаметром РМФ–0,4 ЖУЗ (точность $\pm 2,5\%$). Температура водопроводной воды на входе и выходе из змеевика системы охлаждения измерялась цифровым термометром MS–6501 с термопарой (точность 1,5 %). Напряжение на ячейке выставлялось по вольтметру ЛМ–1 (точность 0,5%). Так как напряжение и ток в цепи при анодном нагреве пульсируют, то производилась регистрация тока в цепи и напряжения с помощью цифрового осциллографа АКИП- 4109/2.

Нагревались цилиндрические образцы из стали 20 диаметром 20 мм и длиной 80 мм. Рабочий торец образцов был закругленным, радиус закругления составлял 10 мм. По оси образцов имелось глухое отверстие диаметром 5 мм, в котором размещались 5 термопар с шагом 10 мм для измерения распределения температуры. Самая первая термопара находилась на расстоянии 10 мм от нижней грани детали. Температура образцов измерялась цифровым мультиметром АРРА 109N (средняя точность $\pm 0,5\%$). Для измерения убыли массы электролита использовались весы Vibra LN15001CE с разрешением 0,1 г. Источником питания служил автотрансформатор мощностью 15 кВт, после которого располагался удвоитель напряжения, что позволило получать постоянное напряжение до 600 В.

В качестве электролитов использовались водные растворы с добавлениями хлорида аммония, глицерина, аммиака и ПАВ. Концентрация активного компонента в растворе составляла 2 моль/л и контролировалась измерением его плотности с помощью денсиметра (точность $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$).

В процессе эксперимента определялись следующие тепловые потоки: плотность теплового потока из парогазовой оболочки в нагреваемый анод, плотность теплового потока из парогазовой оболочки в электролит, плотность теплового потока из парогазовой оболочки в атмосферу.

Методика определения теплового потока в выступающую часть анода и теплового потока в электролит подробно описана в [3]. Тепловой поток из парогазовой оболочки в атмосферу вычислялся по убыли раствора электролита с последующим пересчетом согласно выражению:

$$Q = (r + c''\varphi(T_A - T_S)) \frac{\Delta m}{\Delta t},$$

где c'' – теплоемкость пара, r – удельная теплота парообразования для воды, T_A – температура анода, T_S – температура насыщения для воды, Δm – убыль массы раствора электролита, Δt – продолжительность эксперимента, φ – относительный перегрев пара:

$$\varphi = \frac{\bar{T} - T_S}{T_A - T_S}, \quad \bar{T} = \frac{\int_0^\delta T v dy}{\int_0^\delta v dy}.$$

В простейшем случае параболического профиля скоростей внутри парогазовой оболочки и параболического распределения температуры $\varphi = 0,6$.

В ходе эксперимента были сняты вольт-амперные и вольт-температурные характеристики в области напряжений 200–480 В. Вольт-температурная характеристики имеет четко выраженный максимум в области 280 В. При дальнейшем увеличении напряжения температура образца сначала незначительно убывает, но после 330 В резко уменьшается до 97 °С, что связано с наличием контакта образца и электролита, т.е. парогазовая оболочка перестает быть сплошной. Ввиду нарастания неустойчивости межфазной границы электролит–парогазовая оболочка возникновение контакта анода с электролитом значительно отличается от классического прерывания пленочного кипения жидкости. Вольт-амперная характеристика, построенная по средним значениям силы тока, после 300 В изменяет свое поведение, демонстрируя незначительный рост силы тока, который прекращается при 350–380 В, достигая значений, соответствующих напряжениям 180–200 В. Разброс мгновенных значений силы тока при этом возрастает в разы. Если при напряжении 200 В диапазон изменения мгновенных значений силы тока составляет 1 А, то при напряжении 440–480 В данный диапазон превышает 5 А.

Изменение вольт-амперной характеристики влечет за собой перераспределение энергии в парогазовой оболочке в области напряжений 300–480 В. При постоянной силе тока увеличение напряжения приводит к линейному росту вводимой мощности. Большая часть выделяющейся энергии по-прежнему идет на разогрев электролита, но ее доля заметно снижается с 90 % при 200 В до 60 % при 480 В. Небольшая часть вводимой мощности обеспечивает постоянство температуры образца, оставшаяся часть эвакуируется в атмосферу. Снижение температуры анода приводит к значительному уменьшению теплового потока в образец. Тепловой поток в электролит при высоких напряжениях замедляет свой рост, достигая максимального значения в 2,7 кВт.

Следует отметить, что при высоких (более 300 В) напряжениях тепловой баланс, рассчитываемый по предложенной выше схеме, не выполняется: сумма тепловых потоков, действующих в парогазовой оболочке, превышает вводимую мощность. Данное расхождение можно объяснить, если предположить, что в данном случае убыль массы электролита в большей степени обусловлено не испарением электролита, а его разбрызгиванием, что приводит к завышенным

расчетным значениям теплового потока, связанного с эвакуацией пара в атмосферу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10094) Костромскому государственному университету.

ЛИТЕРАТУРА

1. P.N. Belkin, A. Yerokhin, S.A. Kusmanov. Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon // Surf. Coat. Technol. – 2016. – Vol. 307. – pp. 1194–1218.

2. Куликов И.С. Электролитно-плазменная обработка металлов / И.С. Куликов, С.В. Ващенко, А.Я. Каменев. – Минск: Беларус. навука, 2010. – 232 с.

3. Жиров А. В., Шадрин С. Ю. Экспериментальное определение теплового баланса при анодном электролитном нагреве // Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей: материалы III Международной науч.-техн. конф., Кострома: КГУ им. Н. А. Некрасова, 2010. – С. 240–242.

А.В. Скляренко

Генеральный директор ООО «Сонис», 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.

В течение 17 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.

С 2018 года ООО «Сонис» начало производство собственных препаратов. Мы производим блескообразующие добавки для цинкования, препараты для подготовки поверхности перед нанесением покрытия, а также препарат для холодного чернения стали.

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

ООО «Сонис» предлагает добавки для хлорамонийного, калийхлоридного электролитов собственного производства, которые по своим характеристикам не уступают лучшим мировым аналогам.

Основные достоинства процессов «Алсид» и «Алсид К»:

- Пластичные покрытия с зеркальным блеском получают в широком диапазоне температур: от 18 °С до экстремально высоких температур – более 50 °С, точка помутнения электролита > 65 °С
- 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 вещество-пластификатор 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 хромирования и, соответственно, коррозионная стойкость покрытий
- Покрытия отлично поддаются хромированию, обладают превосходным блеском во всём диапазоне плотностей тока – качество покрытий соответствует стандартам передовых промышленно развитых стран
- Электролит устойчив к загрязнениям ванны железом!

Для щелочного цинкования предлагается добавка «Колцинк», производства фирмы «Коламбия Кэмикал» – мирового лидера в разработке и производстве данных препаратов.

Отличная рассеивающая и кроющая способность – особенно эффективно применять для покрытия сложно профилированных деталей;

- Качественные высокоблестящие цинковые покрытия получают в широком диапазоне: температур – от 8 до 52 °С, 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 хромированию 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.

Пассивация цинковых покрытий.

Так же, как и другие поставщики блескообразующих добавок, ООО «Сонис» располагает большим выбором хромирующих 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 Cr^{6+} 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 шестивалентного хрома, голубая пассивация «Тривалент» и «Тривалент 120».

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

Сейчас мы создали и производим собственный препарат для холодно чернения стали «Черхол».

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 холодного чернения 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» производит целый спектр 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 специалисты-консультанты 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.

УДК 544.653.22

П.Б. Кубрак, канд. хим. наук,
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук,
Я. А. Савко, выпускник
БГТУ, Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЯ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Преимущества электрохимического метода полировки изделий перед механическим (снижение трудоемкости, возможность обрабатывать изделия сложной формы, а также металлы любой твердости) обуславливают их применение для широкого спектра изделий в различных отраслях промышленности. Особый интерес представляет электрохимическая обработка легкоплавких металлов и сплавов, для которых применение механических методов может быть весьма ограниченным вследствие опасности поверхностной деформации

сложнопрофилированных изделий и др. До настоящего времени, широкое применение находил стационарный электролиз благодаря относительной простоте используемого оборудования. С появлением современных импульсно-реверсных источников тока стало возможным использование нестационарных режимов электролиза, которые способствуют интенсификации электрохимических процессов при одновременной экономии материалов и энергоресурсов.

В работе проведены исследования влияния нестационарных режимов электролиза (импульсный, реверсный) на процесс электрохимического полирования сплава алюминия АД31. Соотношение длительностей импульса и паузы (или катодного импульса при реверсивном токе) составляло 10:1. Температура электролита поддерживалась в термостате и составляла $80 \pm 1^\circ\text{C}$. Полированные образцы оценивали по внешнему виду, профиль поверхности образцов на профилографе-профилометре Абрис ПМ7. Блеск поверхности измеряли с помощью блескомера фотоэлектрического БФ5М-45/0/45.

Первичные исследования процесса полирования сплавов алюминия проводили в широком спектре электролитов в стационарном режиме. В результате установлено, что наиболее высокие декоративные свойства поверхности можно получить при использовании следующих рецептур: H_3PO_4 – 68 % мас., H_2SO_4 – 7 % мас., CH_3COOH – 17 % мас., глицерин – 8 % мас. (универсальный электролит); H_3PO_4 – 1200 г/л, моноэтаноламин – 20-70 г/л; и H_3PO_4 – 1200 г/л, триэтаноламин – 50 г/л. Наименьший съем металла (3,1 мкм при 5 минутах электролиза и 10 A/дм^2) при этом наблюдался в фосфорнокислом электролите с добавкой моноэтаноламина.

При проведении электрополирования в импульсном режиме съем металла уменьшался в 1,5-1,7 раза, что объясняется не только снижением общего количества электричества, но и перераспределением продуктов анодного растворения по поверхности изделия во время бестоковой паузы. В момент «релаксации» защитная пленка на выступах поверхности становилась более тонкой вследствие диффузионных и конвективных процессов, а впадины были менее подвержены такому воздействию. Таким образом, при включении тока основные силовые линии приходились на наименее «защищенные» выступы, а растворения металла во впадинах почти не происходило.

Реверсивный режим приводил к увеличению съема металла в 2-7 раз по сравнению со стационарным электролизом, что, вероятно,

обусловлено катодным разрушением защитной пленки, сформированной за анодный полупериод.

Установлено, что наибольшее выравнивание поверхности образцов происходит при использовании импульсного режима (см. табл.) со временем импульса 0,1 с и времени паузы 0,01 с. Наиболее вероятно, такая длительность паузы обеспечивает необходимое диффузионно-конвективное перераспределение по поверхности образцов вязких анодных продуктов, защищающих углубления от растравливания.

Таблица – Параметры шероховатости образцов, полированных в электролите с добавкой моноэтаноламина

Режим	R_a , мкм	R_z , мкм	R_{max} , мкм
Стационарный	0,231	0,736	1,574
Импульсный	0,074	0,473	0,796
Реверсный	0,209	0,892	1,240
Исходный образец	1,111	3,136	5,574

Комплексными исследованиями определено, что наиболее оптимальным с точки зрения качества полируемой поверхности, доступности и дешевизны компонентов, экономичности процесса является электрополирование в фосфорнокислом электролите с добавкой 50 г/л моноэтаноламина в импульсном режиме электролиза. Степень блеска поверхности при этом увеличивается от 35,7% до 64,8% относительно серебряного зеркала.

УДК 544.653.22

П.Б. Кубрак, канд. хим. наук,
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук,
В.А. Корнева, выпускник
БГТУ, Минск

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИРОВАНИЯ МЕДИ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (VI), С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Электрохимическое полирование (ЭХП) металлов заключается в их анодной обработке, в результате которой происходит электрохимическое растворение поверхностного слоя металла и удаление дефектного слоя, образовавшегося при проводившихся

ранее механических или термических операциях. Формируется новый поверхностный слой с меньшей высотой микронеровностей, сглаженным рельефом поверхности, не содержащий трещин, инородных включений, скрытых дефектов.

Медь занимает второе по популярности место среди всех цветных металлов. Активно используется в различных промышленных областях (электротехнике, автомобилестроении, химическом производстве, судостроении, электроэнергетике, при производстве теплотрасс и нагревательных устройств). Составы ЭХП меди в промышленности, как правило, состоят из смеси, содержащей концентрированную кислородсодержащую кислоту (фосфорную, серную, уксусную) с добавлением ингибиторов травления (органические добавки).

Малоизученным является применение для электрополирования нестационарных режимов электролиза таких как импульсный и реверсный. В связи с этим в работе проведено исследование процесса электрополировки изделий с применением нестационарных токовых режимов электролиза.

Изучение процесса полирования меди проводили в электролитах следующего состава: H_3PO_4 – 68 % мас., H_2SO_4 – 7 % мас., CH_3COOH – 17 % мас., глицерин – 8 % мас. (универсальный электролит); H_3PO_4 – 1200 г/л, моноэтаноламин – 20-70 г/л; H_3PO_4 – 1200 г/л, триэтаноламин – 50 г/л.

Электрохимическое полирование проводилось в трех режимах: стационарном, импульсном при соотношении времени импульса и времени пауза 10:1 и реверсном при соотношении времени анодного полупериода к времени катодного полупериода 10:1 при различных плотностях тока. Поляризационные зависимости получали с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Время полирования составляло 5 минут. Температура полирования составляла 20-25 °С. Образцами полируемых изделий служили медные пластинки толщиной 0,7 мм. Качество полировки оценивалось визуально и с помощью блескомера фотоэлектрического БФ5М-45/0/45 относительно серебряного зеркала. Профиль поверхности изучался на профилографе-профилометре Абрис ПМ7 при диапазоне измерения по Ra 0,4 – 3,2, отсечке шага 0,8 мм, длине трассы измерений 4,80 мм.

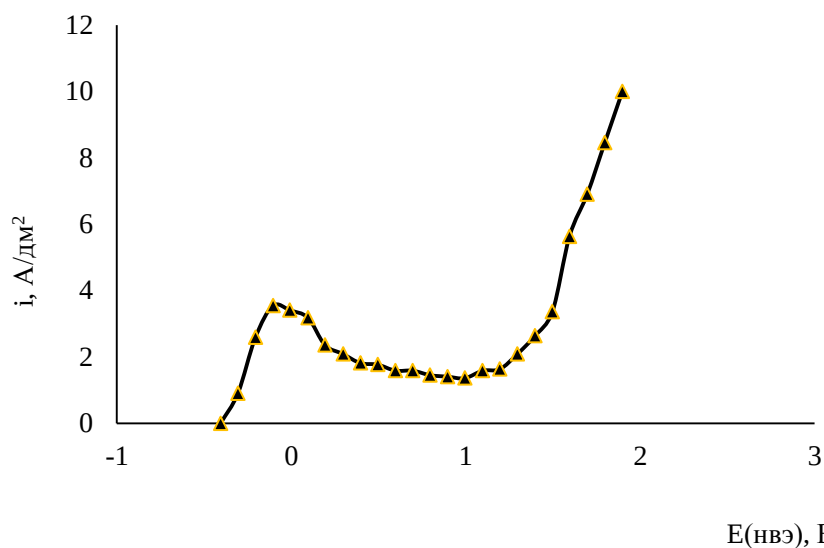


Рисунок – Анодные поляризационные кривые для медных электродов в универсальном электролите

На всех анодных поляризационных кривых (на рисунке представлена только кривая для универсального электролита) имеются характерные участки растворения, пассивации поверхности и выделения кислорода. Указанные процессы в универсальном электролите происходили при более электроотрицательных потенциалах (на 0,4-0,5 В) по сравнению с другими электролитами. Наиболее вероятно, это связано с наличием в растворе сильной кислоты (H_2SO_4), которая способствует разрушению первичной пассивной пленки, образующейся на поверхности погружаемых в раствор образцов. Потенциал активного растворения сдвинут в электроотрицательную область по сравнению с стандартным потенциалом меди. Это связано, во-первых, с очень низкой концентрацией меди в растворе, а также с возможным наложением химического процесса на электрохимический, т.е. может происходить растворение меди за счет химического окисления серной кислотой. В электролитах на основе фосфорной кислоты область активного растворения находится вблизи стандартного потенциала медного электрода. Применение электролитов с моноэтаноламином и триэтаноламином позволяло получать широкие пассивные области (0,4 и 0,47 А/дм² соответственно). Выделение кислорода в этих электролитах происходило при более электроположительных потенциалах (1,8 В), по сравнению с универсальным электролитом (1,1 В).

Съем металла в различных электролитах при плотности тока 10 А/дм² и продолжительности электролиза 5 минут составлял 3,8-

5,2 мкм для стационарного режима. При нестационарном электролизе съём металла уменьшался в 1,8-1,9 раза во всех исследуемых растворах. Вероятно, в момент паузы при импульсном режиме или при катодном полупериоде реверсного режима происходило перераспределение продуктов анодного растворения из выступов во впадины. В результате этого наиболее выступающие неровности обнажались, а углубления оказывались более надёжно защищенными вязкой пленкой из продуктов растворения образца. Профилометрическими исследованиями установлено, что полировка во всех исследуемых электролитах снижает шероховатость поверхности образцов в среднем на 2 класса. Например, при использовании электролита с моноэтаноламином происходит снижение R_a с 0,886 до 0,213 мкм. Установлено, что применение нестационарных режимов электролиза позволяет получать более сглаженный рельеф.

Определено, что при полировании в стационарном режиме во всех электролитах блеск поверхности получается приблизительно одинаковым и достигает 19,5% по отношению к серебряному зеркалу. Наиболее блестящая поверхность формируется при полировании в электролите с триэтаноламином в импульсном режиме с длительностью импульса 1 с (25,7%).

При исследовании ресурса работы электролита было установлено, что после наработки меди в электролите с добавкой моноэтаноламина до 25 г/л происходит осаждение порошкообразной меди на катоде и содержание ионов меди в электролите остается постоянным. При этом качество полирования не изменяется.

Таким образом, комплексными электрохимическими исследованиями установлено, что наиболее оптимальным по экономическим и качественным характеристикам полируемой поверхности является процесс полирования в нестационарном режиме в электролите с добавкой моноэтаноламина.

В.В. Яскельчик, И.М. Жарский, А.А. Черник
Белорусский государственный технологический университет

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА СЕДИМЕНТАЦИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОАЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ

В настоящее время получили развитие исследования композиционных электрохимических материалов с использованием ультрадисперсных алмазов (УДА) и алмазной шихты (АШ)

детонационного синтеза, позволяющие улучшить покрытия и придать им специфические свойства (антифрикционные, прочностные, антикоррозионные). Поэтому важно иметь представление о седиментационной стабильности данных суспензий и дисперсности их наночастиц в исследуемых системах, а также о возможности варьирования концентрацией и размерами частиц дисперсной фазы.

Диспергирование суспензий наноалмазов можно проводить перемешивание электролита, введение в раствор ПАВ, активация электролита-суспензии с ПАВ в дезинтеграторе, обработка электролита-суспензии ультразвуком, использование модифицированных частиц дисперсной фазы, циклическое изменение скорости перемешивания электролита.

Ультрадисперсные частицы детонационного синтеза имеют особенное строение по сравнению с множеством других наночастиц, так как УДА и АШ имеют твердое алмазное ядро, периферическую оболочки и функциональные группы на их поверхности. В связи с этим большинство ПАВ приводят к обратному эффекту агрегатирования и нарушению седиментационной устойчивости суспензии.

Перемешивание способствует временному эффекту диспергирования УДА и АШ. В процессе перемешивания частицы взвешиваются и удаляются на некоторое расстояние друг от друга, но после выключения перемешивания начинаются агрегационные процессы, которые нелинейно ускоряются при повышении концентрации дисперсных частиц в растворе.

Наложение ультразвукового (УЗ) поля вызывает кavitационные явления, вследствие чего возникают мощные ударные колебания, которые могут увеличить дисперсность частиц в большой степени, чем другие методы. Однако использование ультразвука для диспергирования ультрадисперсных алмазов и алмазной шихты детонационного синтеза имеет множество аспектов. Так в работе применялись ультразвуковые ванны с частотами 22, 37 и 44 кГц. Время обработки варьировалось от 5 до 35 мин с шагом 5 минут. Оценку седиментационной устойчивости проводили при помощи стеклянного цилиндра с миллиметровой шкалой. Устанавливалось расстояние прохождения седиментационных границ в зависимость от времени.

Было установлено, что частота ультразвукового поля не оказывает значительного влияния на седиментационные и агрегативные процессы. Важнейшим параметром являлось продолжительность обработки при постоянной мощности ванн.

Высокий показатель седиментационной устойчивости достигнут при времени ультразвуковой обработки до 15 минут. Спустя 20 минут воздействия поля не наблюдалось ухудшение седиментационной устойчивости или же незначительное изменение в сторону снижения агрегативной устойчивости. 25 минут и более постепенно снижали агрегативную стабильность суспензий. Продолжительность обработки более 30 минут значительно ускоряло агрегацию, при этом получались хлопьевидные образования из ультрадисперсных частиц. Было также установлено, что эффект ультразвуковой обработки не устранялся длительный период, а время каждого последующего УЗ воздействия суммируется с предыдущим. Это значит, что агрегативная и седиментационная устойчивости характеризовались вышеприведенными параметрами в независимости от периодичности и время между ультразвуковыми воздействиями, а учитывалась только суммарная продолжительность обработки.

Превосходную стабильность суспензий удалось получить, при ультразвуковой обработке в течение 15 минут с последующей фильтрацией крупных частиц УДА и АШ (рисунок 1).

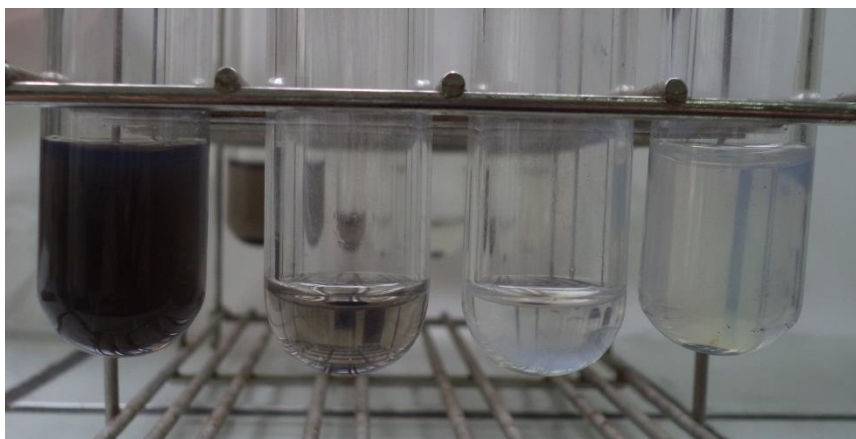


Рисунок 1 – Седиментационно и агрегативно устойчивые суспензии

Полученные суспензии способны сохранять седиментационную и агрегативную устойчивость более 20 суток, однако они имеют низкую концентрацию.

Микроснимки осажденных частиц из суспензий с высокой стабильностью были получены на растровом электронном микроскопе (рисунок 2).

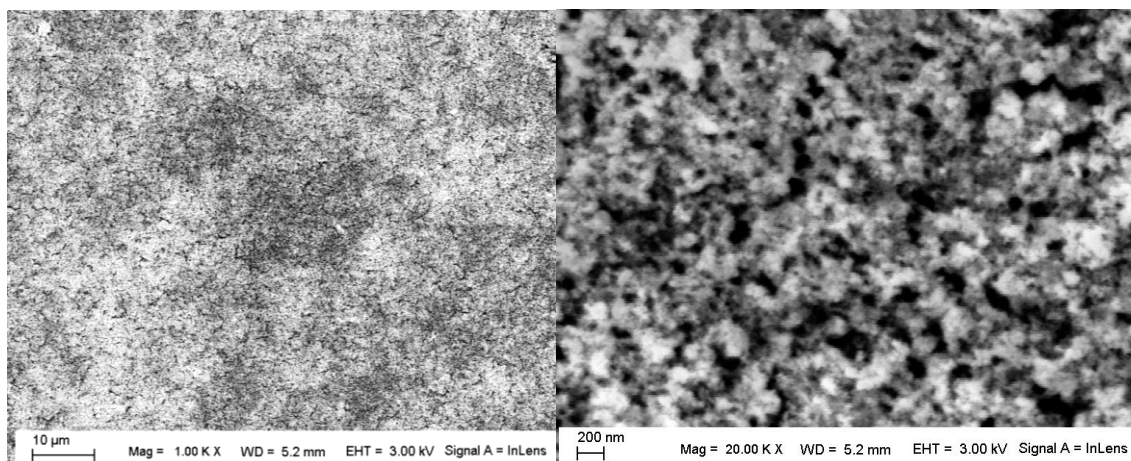


Рисунок 2 – Микроснимки осажденных частиц

Из микрофотографий рисунка 2 следует, что размеры частиц агрегатов находятся в диапазоне от 50 до 200 нм. А размеры выделяемых индивидуальных частиц составляют около 20 нм.

Проведены также эксперименты по возможности удержания во взвешенном состоянии УДА и АШ с более высокими концентрациями суспензий. Исследования проводились гравиметрическим методом при оседании частиц на чашечку диаметром 4 см. Ультразвуковое поле способствовало сохранению взвеси УДА при концентрации не больше 0,2 г/л. Продолжительность наложения УЗ поля оказывало влияние на время агрегативной устойчивости частиц УДА в растворе. Частицы АШ подвержена седиментации в УЗ поле.

Таким образом, оптимальное время воздействия ультразвукового поля на суспензии УДА и АШ в независимости от его частоты составляло 15 минут. При получении композиционных электрохимических покрытий невозможно использовать ультразвук в качестве поддержания частиц во взвешенном состоянии, т.к. спустя 30 минут воздействия суспензия будет агрегировать и подвергаться седиментации.

УДК 666.291

С.Л. Радченко, доц., канд. техн. наук, И.И. Курило, доц.,
канд. хим. наук, Ю.С. Радченко, доц., канд. техн. наук
БГТУ, Минск

КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Керамические пигменты представляют собой окрашенные оксиды металлов и их сочетаний, алюминатов и силикатов типа

шпинелей, виллемитов, гранатов, твердых растворов типа корундов, силлиманитов или прочных соединений фосфатов, молибдатов, вольфраматов и ванадатов [1].

Целью нашей работы является получение керамических пигментов с использованием твердых остатков после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства. Наличие структурообразующих оксидов SiO_2 и некоторого количества Al_2O_3 в составе твердых остатков при их дополнительной подшихтовке оксидом алюминия, позволило получить пигменты с кристаллической структурой муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Для снижения температуры синтеза в шихту вводили добавку борной кислоты в количестве 5% сверх 100%. С целью расширения цветовой гаммы использовали хромофорные оксиды никеля, хрома, железа, кобальта, ванадия (NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , V_2O_5) в количестве от 5 до 10%. Обжиг пигментов осуществляли в муфельной печи при температуре 1150 и 1200 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение одного часа.

Цветовую гамму разработанных пигментов оценивали визуально по шкале 1000-цветного цветного атласа ВНИИ им. Д.И. Менделеева. Рентгенограммы синтезированных пигментов снимали на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Полученные пигменты окрашены в синие, зеленые, серые и различных оттенков коричневые тона в зависимости от используемого хромофора. В фазовом составе всех разработанных пигментов, за исключением кобальтсодержащего, присутствует муллит. В кобальтсодержащих пигментах образуется шпинель состава CoAl_2O_4 .

Разработанные пигменты могут использоваться для получения подглазурных и надглазурных керамических красок, цветных глазурей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2009. – 224 с.

Е.П. Гришина, д-р техн. наук
Н.О. Кудрякова, канд. техн. наук,
Л.М. Раменская, канд. хим. наук
ИХР РАН, Иваново, РФ

БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИДНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Ионные жидкости (ИЖ) – соли с крупным асимметричным органическим катионом и крупным органическим или неорганическим анионом, находящиеся в расплавленном состоянии при температуре $<100^{\circ}\text{C}$, имеют реальную перспективу применения в качестве электролитов или компонентов электролитов в различных электрохимических устройствах накопления и преобразования электрической энергии – электрохимических конденсаторах, литий-ионных батареях, фотогальванических элементах и др. В основе повышенного интереса к этим объектам лежит уникальная совокупность их физико-химических свойств, а именно: высокие ионная проводимость, термическая, химическая и электрохимическая устойчивость, а также пренебрежимо низкое давление паров, что позволяет применять ИЖ в высокотемпературных устройствах.

Однако зачастую при описании физико-химических свойств ИЖ не учитывают такой фактор, как коррозионная активность этих соединений, что имеет существенное значение для длительного сохранения функциональных свойств изделий. В наших работах при изучении коррозионной активности солей 1-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами было показано, что наименьшие коррозионные разрушения алюминия как при длительных (комнатная температура, в течение года), так и при краткосрочных (85°C , 6 ч) коррозионных испытаниях происходят в ИЖ с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом (рис.1) [1-3].

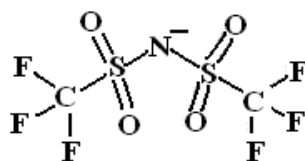


Рисунок 1 – Структура бис(трифторметилсульфонил)имид-аниона

В данной работе получены сопоставительные данные по влиянию структуры катиона на транспортные свойства бис(трифторметилсульфонил)имидных ИЖ с катионами 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{BuMeIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$, 1-бутил-1-метилпирролидиния $[\text{BuMePyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ и метилтриоктиламмония $[\text{MeOc}_3\text{Am}][\text{Tf}_2\text{N}]$ – удельную электропроводность и вязкость. Структурные формулы катионов приведены на рис.2.

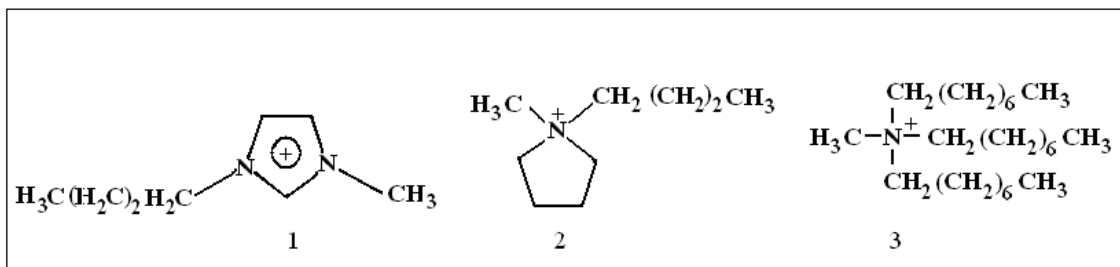


Рисунок 2 – Структурные формулы катионов $[\text{BuMeIm}]^+$ (1), $[\text{BuMePyrr}]^+$ (2) и $[\text{MeOc}_3\text{Am}]^+$ (3)

Измерены температурные зависимости вязкости (в диапазоне 10-80°C) и удельной электропроводности (в диапазоне от -40 до 150°C). В области температур выше комнатной эти зависимости подчиняются уравнению Аррениуса, на основании чего рассчитаны значения энергии активации проводимости и вязкости. При расширении температурного диапазона исследований в сторону более низких температур наблюдается отклонение от линейности, и указанные зависимости могут быть корректно описаны уравнением Вогеля–Фулчера–Таммана (VFT). К исследуемым электролитам применимо дробное правило Вальдена, на основании которого определена «степень ионности» ионных жидкостей.

Проведенные исследования показали, что ионная проводимость, вязкость и «степень ионности» находятся в зависимости от структуры и объема катиона, и ИЖ с катионом $[\text{MeOc}_3\text{Am}]^+$, имеющим наибольший объем и разветвленную трехцепную структуру, препятствующую образованию водородных связей, в области положительных температур находится в полностью диссоциированном состоянии, но при этом имеет значительно меньшую электропроводность и существенно более высокую вязкость, чем ИЖ с катионами, образованными циклическими аминами.

Работа выполнена
при поддержке Государственного задания Минобрнауки России № 01201260481.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гришина Е.П., Пименова А.М., Борзова Е.В., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М. Коррозионная стойкость высокочистой алюминиевой фольги в имидазольных ионных жидкостях // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, вып. 9. с.78-82.
2. Борзова Е.В. Гришина Е.П. Пименова А.М., Кудрякова Н.О. Ионные жидкости – соли 1-бутил-3-метилимидазолия как электролиты для емкостных накопителей энергии // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, вып. 9. с. 83-87.
3. Пименова А.М. Гришина Е.П., Борзова Е.В. Кудрякова Н.О. Влияние природы аниона на коррозию алюминиевой фольги в имидазольных ионных жидкостях при повышенной температуре // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, вып.10. с. 98-103.

Стенина И.А.¹, Шайдуллин Р.Р.²,
Десятов А.В.³, Ярославцев А.Б.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва,

³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ЛИТИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ, КАК АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ рассматривается как перспективный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов в первую очередь ввиду низкой деградации при циклировании, малого изменения объема элементарной ячейки в ходе интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития, что наряду с минимальной вероятностью формирования литиевых дендритов позволяет обеспечить долговечность и безопасность аккумулятора. С другой стороны, электронная и ионная проводимости $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ относительно невелики, что ограничивает его практическое применение, в т.ч. в системах, требующих высокой пиковой мощности. Создание композитов с проводящими материалами, в частности с углеродом, используется как один из подходов, позволяющих улучшить электрохимические свойства материалов.

Цель данной работы – получение композиционных материалов на основе титаната лития и углеродных нанотрубок (УНТ) или

наночешуек (УНЧ), в т.ч. гетерозамещенных, и исследование их электрохимических характеристик.

Композиты $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /УНТ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /УНЧ получали путем механического смешения титаната лития, синтезированного с помощью гидротермального метода, и соответствующего углеродного наноматериала. Полученные композиционные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), импедансной и КР-спектроскопии; проведено их электрохимическое тестирование в гальваностатическом режиме и методом циклической вольтамперометрии. Показано, что углеродные нанотрубки образуют на поверхности титаната лития сеть проводящих каналов. В то время как в композитах $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с углеродными наночешуйками последние представляют собой крупные (до 10 мкм) агломераты, неравномерно распределенные между частицами титаната лития и формирующие в материале изолированные проводящие «островки». Это приводит к меньшим величинам проводимости композита с легированными азотом углеродными наночешуйками по сравнению с таковым с нелегированными УНЧ. Наибольшей электронной проводимостью (1.33 См/см) характеризуется композит титаната лития с гетерозамещенными УНТ.

При низких плотностях тока разрядные емкости композиционных материалов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с УНТ, в т.ч. гетерозамещенными, близки к теоретической величине. При высоких скоростях заряда/разряда емкость полученных анодных материалов значительно превышает таковую исходного титаната лития. Так, при скорости 37С обратимые разрядные емкости титаната лития, его композитов с гетерозамещенными УНТ и одностенными УНТ составляют соответственно 60, 97 и 90 мАч/г. Использование УНЧ также приводит к некоторому увеличению разрядной емкости (68 мАч/г при скорости 37С), в то время как при введении гетерозамещенных углеродных наночешуек, напротив, наблюдается падение емкости полученного композита во всем исследуемом диапазоне скоростей циклирования. На основании данных циклической вольтамперометрии рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии катионов лития в полученных композитах. Деградация всех исследуемых композиционных материалов невелика и составляет менее 0,08% за цикл.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-05241).

Svetlana Pershina,
Evgeniya Il'ina,
Konstantin Druzhinin

Institute of High-Temperature Electrochemistry of Ural Branch of RAS, Ekaterinburg

LI_{1.5}AL_{0.5}GE_{1.5}(PO₄)₃ GLASS-CERAMICS AS SOLID ELECTROLYTE FOR LITHIUM BATTERIES: CONDUCTIVITY AND STABILITY VERSUS LITHIUM

Power sources have played important roles in energy storage and conversion. Lithium-based batteries, such as Li-ion and Li batteries are considered the most promising power sources due to their high energy density [1]. All-solid-state Li batteries with nonflammable solid electrolytes are believed to be safer, and to have longer cycle life, higher energy density, less requirements on packaging and also state-of-charge monitoring circuits [2]. Li batteries owing to their high energy density can be used in large electrical power storage systems such as electrical vehicles and electronic devices. Solid electrolyte should be highly dense and stable in contact with electrode materials and have high Li-ion conductivity (not lower than 10^{-4} S/cm at room temperature) for practical applications in all-solid-state Li batteries.

According to [3, 4] lithium germanium phosphates, in particular, the system $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, have the high Li-ion conductivity, which dependent on the conditions of the electrolyte synthesis. An advantage of conductors based on phosphate systems is the possibility of the formation of an amorphous phase, from which one can derive a high-conductivity NASICON-type glass-ceramics $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ composition (or LAGP).

LAGP solid electrolytes were prepared via glass–ceramic route. The glass of $19.75\text{Li}_2\text{O}-6.17\text{Al}_2\text{O}_3-37.04\text{GeO}_2-37.04\text{P}_2\text{O}_5$ composition was synthesized by melt quenching. The starting materials were Li_2CO_3 (>99.4%), Al_2O_3 (>99.9%), GeO_2 (>99.9%) and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\geq 98.0\%$). Glass-ceramics LAGP were obtained by thermal treatment of monolithic glass at 820 °C for 8 h. Glass-ceramics has NASICON-type structure, high Li^+ conductivity at 25 °C (0.39 mS/cm) and rather dense microstructure.

The stability of the LAGP glass-ceramics in contact with metallic lithium was determined using two methods: by holding the samples in

molten Li at 230 °C for 72 h with no current applied and electrochemically using Li | solid electrolyte | Li cells at 200 °C for 9 days in the atmosphere of Ar (extra pure grade). The presence of the products of interaction between the electrolyte and the anode material and the changes in the molecular structure were determined by XRD, Raman spectroscopy and visually by the changing color of the electrolyte.

It was established that the color of the glass-ceramics did not change after the both experiments. No leakage of molten lithium through glass-ceramic electrolyte was found in vertical measuring cell. A fluctuation of the resistance of the cell with the glass-ceramics was observed during 9 days, which may be the result of poor interface contact, fig. 1.

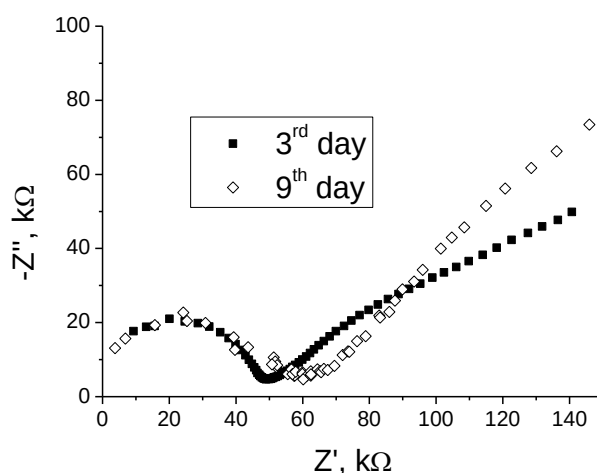


Figure 1 – Impedance spectra of Li | LAGP | Li cell at 200 °C.

The phase composition and molecular structure of the glass-ceramics was determined does not change after a contact with molten lithium. It was established that the glass-ceramics is chemically stable in contact with a high-energy lithium anode and can be used as a solid electrolyte in low- and medium-temperature Li power sources.

Acknowledgments

The reported study was funded by the Russian Science Foundation according to the research project № 18-73-00099.

REFERENCES

1. Z. Zhang, Y. Shao, B. Lotsch et al. New horizons for inorganic solid state ion conductors, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 1945–1976.
2. C. Sun, J. Liu, Y. Gong et al. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries, *Nano Energy* 33 (2017) 363–386.
3. J. Fu, Fast Li ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics* 104 (1997) 191–194.

4. H. Kun, W. Yanhang, Z. Chengkui et al. High-temperature X-ray analysis of phase evolution in lithium ion conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, Mater. Charact. 80 (2013) 86–91.

Е.Ю.Евщик¹, А.В.Шиховцева¹, Е.А.Сангинов¹,
В.Г.Колмаков¹, О.В.Бушкова^{1,2}, Ю.А.Добровольский¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,

²Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург
liza@icp.ac.ru

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ ЛИТИЙ-ИОННЫЙ АККУМУЛЯТОР НА ОСНОВЕ LiFePO_4 , ЛИТИРОВАННОЙ ФОРМЫ МЕМБРАНЫ NAFION И $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Перфторированная иономерная мембрана Нафион в протонированной форме обладает отличной механической, химической и термической стабильностью и широко используется в качестве электролита/сепаратора в различных электрохимических системах, таких как датчики, топливные элементы и батареи. Протон в мембране Нафион достаточно легко замещается на другие катионы, в том числе, литий, без ухудшения её стабильности. Введение в такую мембрану пропиленкарбоната позволяет получить полиэлектролит с униполярной литиевой проводимостью, достигающей $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре [1]. Этого достаточно для обеспечения приемлемых характеристик литиевой электрохимической системы при условии, что используемый электролит является униполярным литиевым проводником.

В ходе работы был разработан полностью твердотельный литий-ионный аккумулятор (ЛИА), сочетающий в себе положительный электрод на основе LiFePO_4 , отрицательный электрод на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и литированную форму мембраны Нафион (Li-Нафион), выполняющей функцию полимерного электролита и сепаратора. В качестве материала отрицательного электрода был выбран $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, способный внедрять три иона лития без изменений в объёме. Потенциал разряда $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ относительно лития составляет 1,55 В. Это выше, чем для графитовых анодов, следовательно, при использовании $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ не возникает сложности с формированием стабильного твёрдоэлектролитного слоя на поверхности отрицательного электрода, который в случае графита стабилизирует структуру анода.

Напряжение разряда макета ЛИА на основе системы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li-Нафион}/\text{LiFePO}_4$ составило ~ 1.8 В. Удельная разрядная

ёмкость на первом цикле заряда-разряда составила 90 мАч/г, однако к 10 циклу наблюдалось снижение ёмкости до 70.4 мАч/г. Следует отметить, что при циклировании кулоновская эффективность возросла от 82% (1 цикл) до 98 % (2 цикл) и далее практически не менялась. Это говорит об обратимости циклирования макета ЛИА и стабилизации процессов внедрения-экстракции лития в материал положительного электрода. Таким образом, показано, что литированная форма мембраны Нафион, пластифицированная пропиленкарбонатом, может быть успешно использована в качестве электролита/сепаратора в аккумуляторе, включающем в себя отрицательный электрод на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и положительный электрод на основе LiFePO_4 .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00014).

Работа выполнена в Центре компетенций НТИ при ИПХФ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lithium-ion conductivity of the nafion membrane swollen in organic solvents // Sanginov E.A., Evshchik E.Y., Kayumov R.R., Dobrovol'skii Y.A. Russian Journal of Electrochemistry. 2015. Т. 51. № 10. С. 986-990.

УДК 621.355

И.С. Макеева,
Б.П. Мазур

Киевский Национальный Университет Технологий и Дизайна

ОКСИДНЫЙ ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Катодные материалы на основе диоксида марганца находят широкое применение в химических источниках тока (ХИТ), так как имеют высокие электрические и удельные показатели, низкую технологическую себестоимость. Основной недостаток такого материала состоит в необратимом характере при разряде, что не позволяет применить его во вторичных источниках питания. В последнее время перспективными катодными материалами являются литий - марганцевые шпинели общего состава $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$. Способы получения таких материалов основаны на твердофазном синтезе в гетерогенных системах при разных температурных условиях и подготовки образцов. Модификация исходных реагентов и выбор режима позволяют существенно расширить диапазон характеристик и

свойств шпинели, в первую очередь увеличить ее удельную поверхность и повысить емкость по литию. Например, при температуре меньше 450⁰С полная удельная поверхность шпинели сохраняет достаточно высокие значения – больше 30 м²/г при крупности микроблоков кристаллитов меньше 1 мкм, независимо от свойств и характеристик исходных реагентов.

Оксиды многих металлов восстанавливаются путем введения катиона лития в их кристаллическую решетку. При обратимости этой реакции оксиды могут использоваться во вторичных источниках тока с литиевым анодом. По сравнению с халькогенидами, которые тоже используют в качестве катодов во вторичных литиевых ХИТ, оксиды металлов имеют по крайней мере два преимущества: вес оксидов меньше, чем халькогенидов, что дает возможность получить более высокие удельные энергии на единицу веса и объема; оксиды менее токсичны и более устойчивы, что облегчает работу с ними. Введение катионов металлов (Li, Al, Ce, Se, Mg) создает новый тип диоксида марганца, который имеет слоистую структуру и допускает обратное введение лития [1]. Использование литированных оксидов марганца нестехиометрического состава позволяет создавать аккумуляторные источники тока, которые владеют достаточно высоким разрядным напряжением и удельной емкостью, высокой удельной энергией, хорошей оборотностью при циклировании, повышенным ресурсом работы, низкой стоимостью и улучшенными экологическими характеристиками.

Цель нашей работы состояла в разработке метода синтеза шпинельной фазы, которая допускает внедрение лития в диоксид марганца, и которую можно использовать в аккумуляторах.

В работе [2] показано, что при электрохимическом синтезе из фторсодержащего электролита получают диоксид марганца нестехиометрического состава. Такой оксид является дефектной шпинелью. Известно, что дефектность связана с активностью в твердофазных электрохимических процессах и катализе. Продолжается дискуссия относительно дефектов диоксида марганца, которые влияют на его электрохимическую активность. Актуальным есть необходимость контролировать концентрацию дефектных состояний, что достаточно тяжело реализовать в условиях анодного окисления традиционными методами. Ионы щелочных металлов в процессах анодного окисления ионов двухвалентного марганца могут влиять на структурный порядок анодного продукта.

Для синтеза шпинели использовали электрохимический метод. Исследовали продукт анодного электросинтеза оксидных соединений

марганца из фторсодержащего электролита в присутствии гидроксида лития разной концентрации (образцы 1, 2 и 3) и при его отсутствии (образец 4). Соотношение компонентов выбирали на основе следующих условий. Во первых, содержание гидроксида лития должно быть достаточным для полного окисления марганца в нестехиометрическом оксиде до четырехвалентного состояния. Во вторых, с точки зрения циклирования катодного материала оптимальное соотношение Li/Mn находится в интервале 0,2 - 0,3 [3]. При таком составе получается шпинель $\text{Li}_{0,4-0,5}\text{Mn}_2\text{O}_4$, которая имеет наибольшую электрохимическую активность.

Общее содержание марганца в продуктах электросинтеза определяли атомно-адсорбционным методом. Для нахождения количества ионов лития и марганца разной валентности использовали химический анализ (таблица 1).

Таблица 1 – Химический анализ образцов диоксида марганца, с и без ионов лития.

Образец	$\text{Mn}_{\text{общий}}$	Mn^{4+}	Mn^{3+}	$\text{Li}^+ \cdot 10^{-4}$
	%			
1	56,8	50,0	6,8	5,0
2	56,0	49,94	6,1	4,0
3	58,0	53,10	4,9	8,0
4	56,2	50,8	5,4	-

Все образцы имеют высокое содержание трехвалентного марганца, в среднем 6%.

В условиях эксперимента анодный продукт без добавки ионов лития соответствовал полуаморфному $\gamma\text{-MnO}_2$. Добавление ионов лития стабилизирует структурный тип голландита, где ионы лития занимают пустоты туннельной структуры (таблица 2).

Таблица 2 – Классификация модификаций диоксида марганца

Модификация	Тип минерала	Кристаллическая структура
β - MnO_2	Пирролюзит	Цепь чередующихся октаэдров
-	Рамсделит	Двойные цепи чередующихся октаэдров
γ - MnO_2	Нсутит	Структурное прорастание пирролюзита в рамсделитовую матрицу; частичное замещение Mn^{3+} и O^{2-} на OH^-
δ - MnO_2	Бурнессит	Полуаморфная модификация состоит из тонких пакетов гексагональной упаковки кислорода с ионами марганца. Переменное количество щелочного металла; частичное замещение Mn^{4+} на Mn^{3+} и O^{2-} на OH^-
α - MnO_2	Голандит (с K^+ криптомелан, с Pb^{2+} коронадит, с Ba^{2+} голандит)	Чужеродные катионы в каналах $\text{A}_2\text{M}_8\text{O}_{16}$ с $\text{A} = \text{K}^+$, $1/2 \text{Ba}^{2+}$, $1/2 \text{Pb}^{2+}$ или H_2O . Частичное замещение Mn^{4+} на $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ и O^{2-} на OH^-

Методом электронной микроскопии было показано, что все образцы состоят из наноструктурных частиц с диаметром до 10-15 нм с соотношением длина/ширина до 100. Электронно - графически удалось зафиксировать присутствие новой фазы в образцах в небольшом количестве. Она есть мелкокристаллическая и упорядоченная. Компьютерная обработка рентгенограмм показала наличие широкого спектра фазовых состояний в таком оксидном материале (рис. 1).

Соединения Li - Mn - O с структурой шпинели наиболее перспективные катодные материалы для литий - марганцевых аккумуляторов. Обратность электрохимических процессов объясняется легким внедрением и экстракцией лития в вакантные узлы кристаллической решетки.

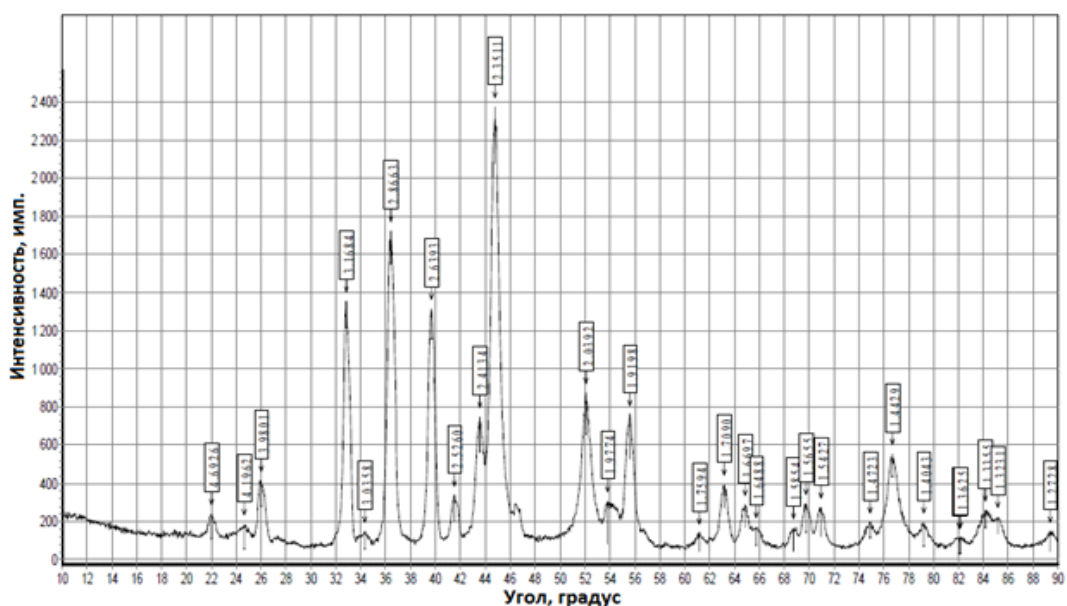


Рисунок 1 – Рентгенограмма с оценкой содержания новой фазы в образце с помощью программы Powder Cell

Полученные образцы были протестированы в качестве катодной составляющей литий - ионных химических источников тока. Система вела себя стабильно при циклировании. Для проверки работоспособности элемента был проведен многократный гальваностатический заряд-разряд. Зависимости имели линейный характер. Электрохимическая емкость элемента составила 75 мА·ч/г.

Таким образом, электрохимическим методом синтезированы образцы диоксида марганца с ионами лития. Химический анализ показал в их составе высокое содержание трехвалентного марганца. Добавление ионов лития стабилизирует структурный тип голландита, где ионы лития занимают пустоты туннельной структуры. Все образцы состоят из наноструктурных частиц с диаметром до 10-15 нм. Компьютерная обработка рентгенограмм показала наличие широкого спектра фазовых состояний в таком оксидном материале. Полученные образцы были протестированы в качестве катодной составляющей литий - ионных источников тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ohrukr T., Ufrai T. On the reversibility of manganese dioxide in lithium no aqueous cell// J. Electrochem. Soc. -1987. -134, 88. -p. 402.
2. 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.

3. T. Nohma, J. Yamamoto, I. Nakane, N. Furucawa. Improvement of lithium-containing manganese dioxide (CDMO) as a positive material for lithium secondary batteries //J. Power Sources, 1992. -39, №1.- P.51-57.

Е. А. Морхова

Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому
материаловедению при Самарском Университете, Самара
eliztimofeeva@mail.ru

МОДЕЛИРОВАНИЕ Ag^+ -ПРОВОДИМОСТИ В $\text{S}(\text{Se})$ - СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Подавляющее большинство современных электрических батарей для различных устройств составляют литий-ионные аккумуляторы, но их производство сталкивается со значительным удорожанием лития в связи с истощением его природных запасов. Помимо этого, литиевые аккумуляторы обладают известными недостатками, такими как пожароопасность и нестабильность [1].

В этой связи актуальной задачей современного материаловедения становится поиск новых соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, сравнимой с литиевыми твердыми электролитами (ТЭЛ).

В данной работе представлен поиск новых ТЭЛ среди серу- и селен-содержащих тройных и четверных соединений, которые могли бы стать одной из удачных альтернатив литиевым ТЭЛ. Чистый сульфид серебра (I) уже применяется в качестве компонента ТЭЛ, полупроводниковых материалов. Известно много проводящих материалов данного состава, обладающие высокими значениями катионной проводимости (Ag_2SiS_3 , AgCrS_2 , Ag_7TaS_6), что делает поиск среди соединений данного состава весьма перспективным. Также группа авторов отмечает, что серу- и селен-содержащие материалы обладают более высокими значениями катионной проводимости, чем кислородсодержащие аналоги среди литиевых и натриевых проводников [2].

В настоящей работе произведён анализ соединений состава $\text{Ag}_a\text{S}(\text{Se})_b\text{X}_c$ $\text{Ag}_d\text{S}(\text{Se})_e\text{Z}_f\text{Y}_g$, где X, Y, Z – любой химический элемент, кроме водорода, дейтерия, кислорода, галогенов, щелочных и щелочно-земельных металлов. Данные соединения были отобраны из Базы Данных Неорганических Соединений (БДНС, версия 2018/2). В анализе не принимались во внимание соединения со смешанной заселенностью позиций атомов серебра, т.е. обладающие смешанной

катионной проводимостью. В конечном итоге к 826 соединениям был применён поиск потенциальных ТЭЛ с использованием высокопроизводительного компьютерного скрининга кристаллоструктурных баз данных и квантово-химического моделирования ионного транспорта. Для поиска новых Ag^+ -ТЭЛ использовался геометрико-топологический подход, основанный на разбиении Вороного и реализованный в комплексе программ TorosPro [3]. Одним из достоинств такого подхода является возможность построения разбиения Вороного и анализа характеристик полиэдров Вороного для больших баз данных (тысячи) за достаточно короткое время (минуты). С помощью разбиения получают две взаимопроникающие сетки: атомная сетка и сетка пустот, вершины которых и есть центры атомов и пустот соответственно, а ребра символизируют межатомные связи и каналы.

Метод Вороного базируется на двух основных геометрических характеристиках: элементарная пустота и элементарный канал. Область кристаллического пространства, центром которого является одна из вершин полиэдра Вороного, называют элементарной пустотой, а отрезок, соединяющий две эти элементарные пустоты - элементарным каналом. Необходимо определить величины значимых элементарных пустот и каналов, т.е. доступных для миграции конкретного иона, в данном случае серебра. В связи с этим необходимо ввести параметры «значимости», которыми являются радиус элементарного канала (R_{ad}) и радиус элементарной пустоты (R_{sd}) для данной группы соединений:

$$R_{ad} > 0.23 \text{ нм};$$

Данное значение определяется по формуле:

$$R_{ad} = \gamma \times (R_{\text{Ag}} + R_{\text{S(Se)}}),$$

где γ - коэффициент деформации, учитывающий возможную поляризацию (деформацию) ионов при прохождении через канал (для рассматриваемой группы соединений он принят равным 0.9);

R – радиусы по Слейтеру для атомов серебра, серы (селена).

R_{sd} (радиус элементарной пустоты/сферического домена) $> 0.16 \text{ нм}$;

R_{sd} - радиус сферы, объём которой эквивалентен объёму пустоты, т.е. он соответствует радиусу атома, который может быть помещён в данную пустоту с учётом воздействия кристаллического поля. Нахождение указанных параметров осуществляется путём калибровки по уже известным ТЭЛ данного состава.

При помощи указанных критериев нами проведен отбор значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов, формирующих определённую карту миграции (1D-, 2D- либо 3D-),

наличие которой является теоретическим подтверждением ионной проводимости соединения (Рис. 1).

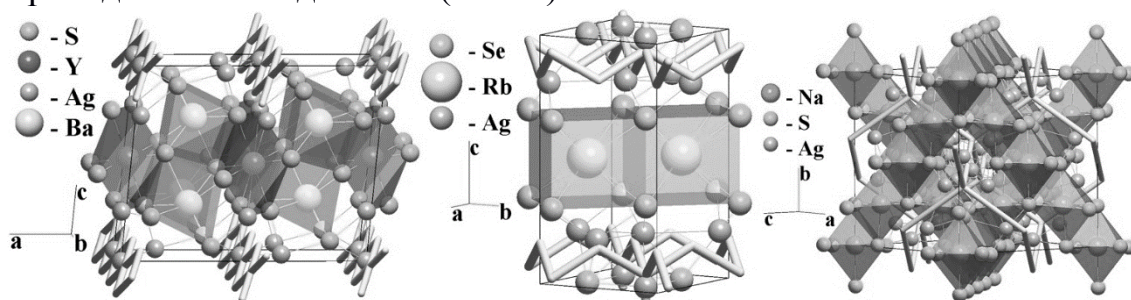


Рисунок 1 – 1D путь миграции в структуре $\text{Ag}_5\text{Ba}_2\text{YS}_6$ (в виде цепочек), 2D путь миграции в структуре Ag_5RbSe_3 (в виде слоёв), 3D путь миграции в структуре Ag_3NaS_2 (в виде каркаса), соответственно

В результате проведенного анализа выявлено 135 тернарных и 99 кватернарных соединений, геометрия которых допускает свободную миграцию катионов серебра. Из них 147 соединения являются уже известными ТЭЛ, в то время как 57 серу- и 30 селен-содержащих соединений (общее количество 87 соединений) являются новыми перспективными серебропроводящими ТЭЛ.

Для всех отобранных 87 соединений при наличии электрохимически активного переходного металла (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, W) была определена теоретическая емкость, величина которой определяет использование данной структуры в качестве катодного материала. Так, например, AgNb_3S_4 , AgCrSnS_4 , AgVP_2Se_6 высокими значениями теоретической ёмкости (208, 198 и 116 мА×ч/г, соответственно).

Для ряда упорядоченных соединений, обладающих простыми картами миграции, рассчитаны энергии миграции Ag^+ -катиона методом теории функционала электронной плотности (ТФП) с помощью программного комплекса CP2K [4]. Величины барьеров энергии миграции были получены с применением метода упругой эластичной ленты (Nudged Elastic Band, NEB) [5]. В расчетах применялся обменно-корреляционный функционал GGA в форме PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

Для трёх соединений $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{S}_6$, AgCrS_2 и Ag_3PS_4 , которые ранее были описаны в литературе как ионпроводящие, были теоретически рассчитаны энергии миграции катионов для верификации данного подхода, который показал хорошее соответствие экспериментальных данных с результатами расчёта NEB. Далее для 10 соединений из

отобранного списка потенциальных ТЭЛ также рассчитаны энергии миграции. Среди исследованных соединений наименьшие энергии миграции наблюдается у $\text{AgLa}_3\text{SiS}_7$ и $\text{AgLa}_3\text{SiSe}_7$ (0.077 эВ/ион и 0.094 эВ/ион, соответственно), что позволяет рассматривать их как перспективные ТЭЛ.

Такое комбинирование быстрого кристаллохимического анализа и прецизионного ТФП-метода может служить эффективной схемой прогнозирования для поиска новых суперионных проводников среди соединений различного состава, что значительно ускоряет и удешевляет экспериментальные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery // Journal of power sources. 2012. Vol. 208. P. 210-224.
2. Y. Wang, W. D. Richards, S. H. Bo, L. J. Miara, G. Ceder. Computational prediction and evaluation of solid-state sodium superionic conductors $\text{Na}_7\text{P}_3\text{X}_{11}$ (X= O, S, Se) // Chemistry of Materials. 2017. Vol. 29(17). P. 7475-7482.
3. V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, D. M. Proserpio. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // Crystal Growth & Design. 2014. Vol. 14. N. 7. P. 3576-3586.
4. J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, J. Vandevondele. Cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2014. Vol. 4.
5. G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson. Climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths // Journal of Chemical Physics. 2000. Vol.113. P. 9901–9904.

УДК 544.643-621.357

Р.Д. Апостолова, ст. научн. сотр.
ГВУЗ УГХТУ, Днепр

ВАНАДАТ КАЛИЯ, ПОЛУЧЕННЫЙ КАК ГЕЛЬ, В РЕДОКС-РЕАКЦИИ С ЛИТИЕМ

Способ гелеобразования представляется перспективным для получения тонкослойных ванадий-оксидных электродов и реализации их в миниатюрных литиевых аккумуляторах (ЛА). Об этом свидетельствуют электрохимические свойства пленок V_2O_5 толщиной

150-170 нм, полученных на катоде из гелевого раствора-предшественника $V_2O_5 + H_2O_2$. После спекания при $500^\circ C$ они эффективны при электрохимическом взаимодействии с литием [1]. При скорости 1,3 C их разрядная емкость достигает 240 мАч / г. Пленки ксерогеля V_2O_5 , полученные на воздухе, сильно обводнены и при удалении воды при высокотемпературном воздействии ($500^\circ C$) растрескиваются. Электрохимические свойства пленок зависят от структуры и морфологии оксида, которые определяются способом синтеза.

В данной работе V_2O_5 гель приготовлен простым ионообменным способом из раствора метаванадата калия с последующим нагреванием при температуре $300^\circ C$ с целью получения пленок толщиной выше субмикронного уровня для апробации в редокс-реакции с литием.

Приготовление V_2O_5 геля включает несколько этапов. Вначале получен гель метаванадатовой кислоты. Для этого раствор 0,5 гр-экв/л KVO_3 пропускали через колонку с катионитной смолой КУ-2, переведенной в кислотную форму обработкой раствором 2 н кислоты H_2SO_4 . Скорость потока раствора KVO_3 через колонку составляла $270\text{ см}^3 / \text{ч}$. После «старения» геля получали тонкие пленки декаванадиевой кислоты на сетке из нержавеющей стали 18Н12Х9Т по методу окунания в гель. Их сушили в атмосфере воздуха сначала при $100^\circ C$ (12 ч) и затем при $300^\circ C$ (2,5 ч). Масса активного материала в пленке 0,5-2,0 мг/см². Пленки окрашены в фиолетовый цвет.

В составе пленок, полученных на стекле, идентифицирован с помощью рентгенофазового анализа ванадат калия $K_2V_{18}O_{45}$ (Рис. 1) [PCPDF WIN 24-0907]. Электрохимические особенности пленок определены при использовании циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического разрядно-зарядного циклирования.

Ванадат $K_2V_{18}O_{45}$, подобно многим ванадатам, проявляет

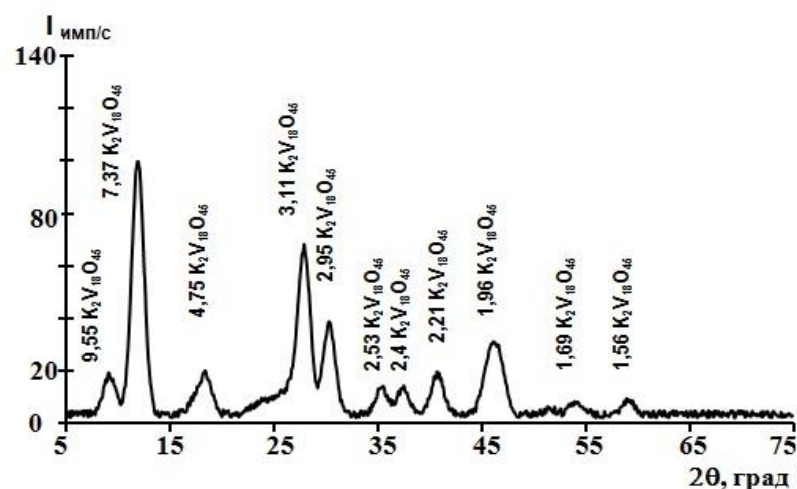


Рисунок 1 – Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного гелеобразованием после высокотемпературной

способность к обратимому преобразованию в редокс-реакции с литием, показанному на протяжении 4-10 циклов.

На циклических вольтамперограммах при скорости развертки потенциала 1×10^{-3} В/с (кривая 1) и 2×10^{-4} В/с (кривая 2) наблюдаются размытые максимумы тока (Рис.2).

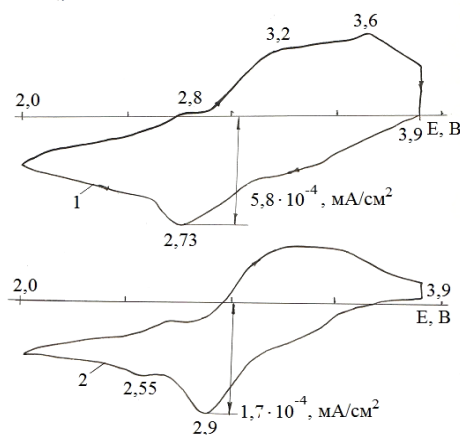


Рисунок 2 – Циклические вольтамперограммы образца $K_2V_{18}O_{45}$

Процесс интеркаляции /деинтеркаляции ионов лития в ванадате калия $K_2V_{18}O_{45}$ осуществляется в три стадии, соответствующие редокс-парам вблизи потенциалов на ЦВА (Рис. 2, кривая 1), В: 2,55/2,70; 2,90/3,25; 3,42/3,50. Наиболее ярко выражен максимум вблизи 2,90 В в интеркаляционном процессе. Ему соответствует горизонтально-наклонный участок на разрядной кривой (интеркаляции) вблизи 3,2 В (Рис.3). Второй, слабо разделенный с ним горизонтально-наклонный участок, наблюдается при 3,0 В. Максимум тока при потенциале 2,55 В относительно Li/Li^+ -электрода на ЦВА проявляется в гальваностатическом процессе с трудом и не всегда.

Разрядная емкость $K_2V_{18}O_{45}$ с массой 1 мг/см^2 с литиевым противозлектродом в электролите $LiClO_4$ 1 моль/л, пропиленкарбонат, диметоксиэтан составляет 170-180 мАч/г в 4-10-ом циклах.

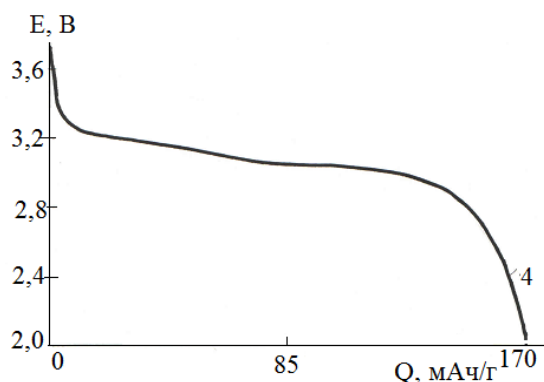


Рисунок 3 – Гальваностатическая разрядная кривая образца $K_2V_{18}O_{45}$ при скорости разряда 25 мкА/см^2

Профиль разрядной кривой свидетельствует об эффективном высоковольтном преобразовании исследуемого образца (3,2-2,8 В). Метастабильной является область вблизи 2,6-2,4 В, обычно проявляющаяся при включении ионов лития в структуру ванадатов.

В миниатюрных ЛА в гель вводят добавки для предотвращения растрескивания пленок. При применении такой добавки, как винилпирролидон, разрядную емкость $K_2V_{18}O_{45}$ можно повысить, увеличив термовоздействие (300°C), которое недостаточно для полного удаления из геля неактивных составляющих и упорядочивания структуры $K_2V_{18}O_{45}$.

ВЫВОД: Синтезированные пленки $K_2V_{18}O_{45}$ могут обеспечить в миниатюрных ЛА обратимую емкость 170-180 мАч/г при среднем разрядном напряжении 3,0 В.

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории химических источников тока НИЛ ХИТ. Научный руководитель НИЛ ХИТ Зав. лабораторией проф., д.х.н. Е.М. Шембель.

ЛИТЕРАТУРА

1.US Pat 9,515,310. Cao Guozhong, Liu Yanyi. V_2O_5 electrodes with high power and energy densities. December 6, 2016.

А.Р. Кузнецова¹, И.В. Есарева¹,
Ю.В. Суровикин², Д.В. Агафонов¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет),

²Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

МОДИФИКАЦИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

На сегодняшний день создание суперконденсаторов (СК) на основе новых электродных материалов является существенным направлением в развитии источников тока. В качестве электродов СК используются различные формы углеродных материалов, металлоксидные системы, проводящие полимеры и др. [1].

Среди всех разновидностей углей в качестве электродных материалов для двойнослойных СК наибольшее распространение получили активированные угли (АУ) благодаря высокой электрической проводимости, большой удельной поверхности и относительной дешевизне производства [2]. Также достаточно большой интерес представляет технический углерод (ТУ), однако он достаточно редко применяется для создания электродов СК [3].

Значения площади поверхности БЭТ у технических углей могут достигать более 1500 м²/г, а проводимость варьируется в диапазоне от 10⁻¹ до 10² См [2]. При этом поверхность ТУ обычно считается более доступной для электролита, чем у других углеродных материалов с высоким значением удельной поверхности (например, АУ) [3]. По этим причинам технический углерод и его модификации могут быть потенциальной заменой активированного угля в суперконденсаторных системах.

В настоящей работе представлены результаты электрохимических испытаний макетов суперконденсаторов на основе новых углеродных материалов-модификаций ТУ. В таблице 1 приведены значения удельной поверхности исследуемых материалов, а также состав активной массы.

Таблица 1 – Удельная площадь поверхности и состав углеродных материалов. Условные обозначения: ТУ – технический углерод, ПМ – относительное содержание пироуглеродной матрицы в композите, ТОМ – термоокислительная модификация водяным паром при $T = 900^{\circ}\text{C}$, АУ – активированный уголь, ТУ Denka – ацетиленовый ТУ

Шифр углеродного материала	Удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Состав активной массы
СП 1 (Printex XE2B)	1074 ± 107	ТУ Printex XE2-B
СП 2	1135 ± 114	ТУ + ТОМ32%
СП 3	1196 ± 120	ТУ + ПМ40% + ТОМ50%
Supra 30	1662 ± 166	АУ Supra 30 + ТУ Denka (9:1)

Все электроды изготавливались путем намазки активной массы, состоящей из активной массы на основе ТУ или АУ, полимерного связующего PVDF и связующей сажи Denka. Для электрохимических испытаний изготовлены дисковые макеты CR2032, в качестве электролита использовался раствор $(\text{NBu})_4(\text{BF}_4)$ в триметилфосфате.

Значения удельных емкостей суперконденсаторов при различных скоростях развертки потенциала представлены в таблице 2.

Таблица 2 – удельных емкостей ТУ и АУ в СК при различных скоростях развертки

Шифр материала	C_5 , Ф/г	C_{10} , Ф/г	C_{50} , Ф/г
СП 1	80,9	56,9	25,9
СП 2	32,9	25,3	24,2
СП 3	52,3	40,8	20,7
Supra 30	74,9	60,7	35,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Soeda, Y. Carbons for Supercapacitors / Y. Soeda; Handbook of Advanced Ceramics (Second edition) by ed. Shigeyuki Somiya. – New York: Elsevier, 2013. – Chapter.2.12, P.211-222.
2. Simon, P. Materials for electrochemical capacitors / P. Simon, Y. Gogotsi // Nature materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 845-854.
3. Krause, A. Electrochemical double layer capacitor and lithium-ion capacitor based on carbon black / A. Krause [et. al.] // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 8836-8842.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОАГУЛЯНТОВ

Производства свинцово-цинковых аккумуляторов по интенсивности загрязнения окружающей среды ионами Pb(II) и Zn(II) и другими сопутствующими химическими элементами и их соединениями находятся на одном из первых мест, уступая лишь выплавке первичного и вторичного свинца. Мировое производство только свинцовых стартерных батарей превышает 100 млн. шт. в год. В каждой батарее содержится до 11 кг свинца [1]. Образующиеся шлаки в процессе утилизации отработанных аккумуляторов, содержат свинец в форме, растворимой в почве, что приводит к попаданию ионов свинца (II) в подземные воды [2]. Ионы свинца чрезвычайно токсичны по сравнению с другими тяжелыми металлами.

Таким образом, выделение свинца совместно с другими тяжелыми металлами из шлаков с последующей очисткой сточной воды является актуальной задачей. Наиболее перспективным и современным методом очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является метод электрофлотации. Метод характеризуется высокой эффективностью, низкими энергозатратами, высокой скоростью протекания процесса очистки. При этом показано, что метод чувствителен к составу среды и физико-химическим характеристикам дисперсной фазы малорастворимых соединений металлов, подлежащих удалению из воды.

Известно, что электрофлотационное извлечение малорастворимых соединений свинца индивидуально затруднено, степень извлечения ($\alpha_{\text{эф}}$) свинца не превышает 5%. При этом степень извлечения значительно увеличивается при использовании коагулянтов, в т.ч. малорастворимых соединений Fe(III) и Al(III) [3].

На первом этапе изучено влияние pH среды на растворимость гидроксидов цинка (II), свинца (II), железа (III) и алюминия (III). Установлено, что pH минимальной растворимости для соединений железа (III) и алюминия (III) находятся в интервале 6 – 9 и 6,5 – 7,5 соответственно. pH минимальной растворимости для соединений цинка (II) и свинца (II) находится в интервале pH 9 – 11. Таким

образом, совместное извлечение ионов Al(III), Zn(II) и Pb(II) из водных растворов возможно в интервале pH 7,5 – 8,5, совместное извлечение ионов Fe(III), Zn(II) и Pb(II) в интервале pH 8,5 – 9,5.

На втором этапе исследования изучен процесс совместного электрофлотационного извлечения дисперсной фазы многокомпонентных систем гидроксидов Fe(III)-Zn(II)-Pb(II) и Al(III)-Zn(II)-Pb(II). Соотношение металлов в исходном растворе 1:1:1, суммарная концентрация ионов металлов – 50 мг/л. Исходные растворы содержали Na₂SO₄ с концентрацией 1 г/л. Время проведения процесса электрофлотации – 10 минут, токовая нагрузка 0,4 А.

Степень электрофлотационного извлечения металлов из исследуемых растворов ($\alpha_{\text{эф}}$, %) рассчитывали как отношение разницы между исходной и конечной концентрациями металлов в растворе к их исходной концентрации (суммарно в дисперсной и ионной формах): $\alpha = [(C_0 - C_t) / C_0] \cdot 100\%$.

Полученные данные представлены на рисунках 1 и 2.

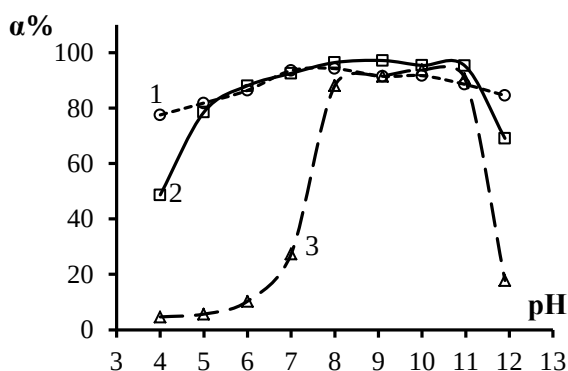


Рисунок 1 – Влияние pH на степень извлечения частиц дисперсной фазы Fe(III), Zn(II) и Pb(II) электрофлотационным методом:
1 – Fe(III); 2 – Pb(II); 3 – Zn(II)

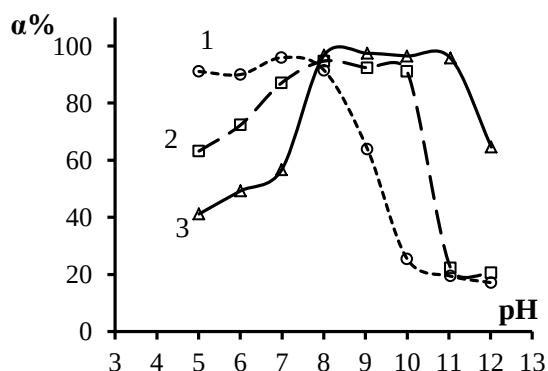


Рисунок 2 – Влияние pH на степень извлечения частиц дисперсной фазы Al(III), Zn(II) и Pb(II) электрофлотационным методом:
1 – Al(III); 2 – Pb(II); 3 – Zn(II)

Показано, что в общем случае кривые электрофлотационного извлечения Pb(II), повторяют кривые электрофлотационного извлечения Al(III) и Fe(III). При этом, в системе Al(III)-Zn(II)-Pb(II) в интервале pH 5 – 8 кривая электрофлотационного извлечения Pb(II) повторяет кривую извлечения Al (III). При дальнейшем повышении pH, гидроксид алюминия (III) переходит в форму растворимого

алюмината ($[Al(OH)_4]^-$), в результате чего кривая извлечения Pb (II) начинает повторять кривую электрофлотационного извлечения Zn (II).

Эффективное извлечение соединений свинца (II) можно объяснить сорбцией его ионов и частиц дисперсной фазы на поверхности частиц дисперсной фазы гидроксидов других металлов, присутствующих в растворе.

На основе полученных данных были выбраны оптимальные pH проведения электрофлотационного процесса. Для системы Al(III)-Zn(II)-Pb(II) оптимальное pH находится в интервале 7,5 – 8,5, для системы Fe(III)-Zn(II)-Pb(II) – 8,5 – 9,5. Показано, что максимальная степень электрофлотационного извлечения по всем металлам в системе Al(III)-Zn(II)-Pb(II) достигается через 4-5 минут, а в системе Fe(III)-Zn(II)-Pb(II) через 2-3 минуты после начала процесса. В обоих случаях степень извлечения металлов достигает 92 – 97 %.

Изучено влияние среднего гидродинамического диаметра (d_{av}) и электрокинетического потенциала (ζ) малорастворимых соединений Fe(III), Al(III), Zn(II), и Pb(II) на их электрофлотационную активность индивидуально и в составе трехкомпонентных систем (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние физико-химических характеристик дисперсной фазы малорастворимых соединений Fe(III), Al(III), Zn(II), и Pb(II) на их электрофлотационную активность индивидуально и в составе трехкомпонентных систем

Дисперсная фаза	d _{av} , мкм	ζ, мВ	α _{эф} , %	C _{ОСТ(эф+ф)} , мг/л
Однокомпонентные системы; рН(миним. растворим.)				
Al(III)	35-40	-5	97	0,37
Fe(III)	45-58	-8	97	0,5
Zn(II)	27-35	-4	97	0,9
Pb(II)	5-8	-8	≤5	4,90
Трехкомпонентная система Al(III)- Zn(II)-Pb(II); рН _{Опт} .				
Al(III)	22-30	-4	92	0,5
Zn(II)			97	0,1
Pb(II)			95	≤ 0,05
Трехкомпонентная система Fe(III)- Zn(II)-Pb(II); рН _{Опт}				
Fe(III)	30-46	-6	91	0,17
Zn(II)			92	0,31
Pb(II)			97	0,09
C _{ΣMe} = 50 мг/л; τ _{эф} = 10 мин; фильтр - синяя лента; c(Na ₂ SO ₄) = 1 г/л				

Установлено, что использование Al(III) и Fe(III) в качестве коагулянтов значительно увеличивает эффективность очистки воды от ионов Pb(II) и Zn(II) методом электрофлотации с последующей фильтрацией. В составе трёхкомпонентных систем Al(III)-Zn(II)-Pb(II) и Fe(III)-Zn(II)-Pb(II) удаётся достичь очень эффективного удаления ионов Pb(II). В этом случае степень извлечения Pb(II) достигает 95 – 97 %, а остаточная концентрация свинца в фильтрате $C_{\text{ост(эф+ф)}}$ – 0,05 – 0,09 мг/л. Абсолютное значение ζ -потенциала флотокомплекса Al(III)-Zn(II)-Pb(II) составляет -4 мВ, что ниже значений электрокинетических потенциалов, как в индивидуальных системах, так и в системе Fe(III)-Zn(II)-Pb(II) (-6 мВ).

Высокая эффективность очистки воды от Pb(II) обусловлена сорбцией его ионов и гидроксидов на поверхности гидроксидов Fe(III) и Al(III). В результате средний гидродинамический диаметр частиц дисперсной фазы многокомпонентных систем усреднён по сравнению с дисперсной фазой индивидуальных систем гидроксидов Fe(III) и Al(III). При этом, размер частиц образующихся флотокомплексов в многокомпонентных системах близок к размеру частиц гидроксидов Al(III) и Fe(III) соответственно в выбранном интервале pH.

Полученные данные актуальны для разработки процессов очистки сточных вод от токсичных ионов тяжёлых металлов. Дана оценка влияния физико-химических свойств дисперсной фазы на протекание электрофлотационного процесса очистки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

ЛИТЕРАТУРА

1. Янин Е.П. Эколого-геохимические аспекты воздействия аккумуляторной промышленности на окружающую среду. Ресурсосберегающие технологии, 2002, № 18, с. 3-33.
2. Громова И.В., Гарипова Р.Р., Какуркин Н.П. Изучение вымывания свинца из шлаков, полученных при переработке отработанных аккумуляторных батарей. Успехи в химии и химической технологии, 2012, том XXVI, №8 (137), с. 58-60.
3. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий// под ред. В.А. Колесникова. М.: Химия, 2007. - 304с.

Е.В. Никитина^{1,2}, Н.А. Казаковцева¹,
Э.А. Карфидов^{1,2}, С.С. Хвостов^{2,3}

¹Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской Академии Наук, Екатеринбург,

²Уральский федеральный университет им. первого Президента Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург,

³АО «Институт реакторных материалов», Заречный

КОРРОЗИЯ СТАЛИ ЭП823 В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ CeCl_3 , NdCl_3 И PbCl_2 .

В течение последнего времени в вопросах переработки отработанного ядерного топлива остро встает проблема коррозии используемых конструкционных материалов в высокотемпературных солевых расплавах. Использование галогенидных расплавов щелочных металлов, обуславливая высокую эффективность технологических процессов, приводит к разрушению материалов.

Коррозия металла в расплавленных солях определяется степенью разрушения металла в данной среде при заданных условиях. Особый интерес представляет качественная характеристика процесса коррозии: характер разрушения металлической фазы, природа образовавшихся продуктов, их распределение в поверхностном слое и в окружающей среде и т.п.

Пирохимическая схема переработки нитридного отработанного ядерного топлива предполагает использование жидкого свинца в различных технологических операциях. Жидкий свинец, образующийся при температуре проведения технологических операций из хлорида свинца в результате реакции замещения, представляет собой коррозионную среду, значительно более агрессивную, чем расплавы галогенидов щелочных металлов.

В качестве материала для топливного элемента «БРЕСТ-ОД-300» предлагается использовать ферритно-мартенситную сталь ЭП823, которая обладает высокой радиационной стойкостью. Гетерогенность исходного материала обуславливает селективную коррозию.

В качестве электролита выбран расплав хлоридов лития и калия, с добавлением хлоридов церия, неодима и свинца.

Для проведения коррозионных испытаний применяли очищенную зонной плавкой эвтектическую смесь $50\text{KCl}-50\text{LiCl}$ (мол. %). Концентрация добавок CeCl_3 , NdCl_3 и PbCl_2 составляла 0.1 – 1

мол. %. Все эксперименты проводили в атмосфере высокочистого аргона при температуре 773 К.

Растровую электронную микроскопию и микрозондовый рентгеноспектральный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Mira3 LMU.

Скорость коррозии образцов стали ЭП823 в расплавленных солях с добавлением 0.1 мол. % CeCl_3 составила 27.8 ± 0.2 г/ч·м², а при добавлении 1 мол.% CeCl_3 – 2.1 ± 0.1 г/ч·м². Т.е. скорость коррозии уменьшается на порядок при увеличении концентрации трихлорида церия. Аналогичные результаты получены в экспериментах с добавками NdCl_3 . Скорости коррозии составили при 0.1 мол. % – 19.48 ± 0.2 , при 1 мол. % – 4.15 ± 0.1 г/ч·м².

Полученные данные указывают на то, что с увеличением концентрации добавок трихлоридов церия или неодима скорость коррозии стали уменьшается, что объясняется образованием слоев оксихлоридов на поверхности образцов, препятствующих дальнейшей коррозии стали. Трихлорид церия оказывает более сильное ингибирующее воздействие за счет адсорбционных эффектов по сравнению с трихлоридом неодима. С термодинамической точки зрения образование твердых растворов компонентов исследуемой стали с церием и неодимом в данных условиях невозможно.

Хлорид свинца оказывает активирующее действие на коррозию стали в расплаве хлоридов лития и калия. Характер разрушения поверхности образцов после выдержки сплошной неравномерный.

Скорость коррозии стали при концентрации PbCl_2 равной 0.1 мол. % составляет 24.2 ± 0.2 г/ч·м², а при 1 мол. % – 59.7 ± 0.2 г/ч·м².

На рис.1 приведены микрофотографии образцов после выдержки в расплаве.

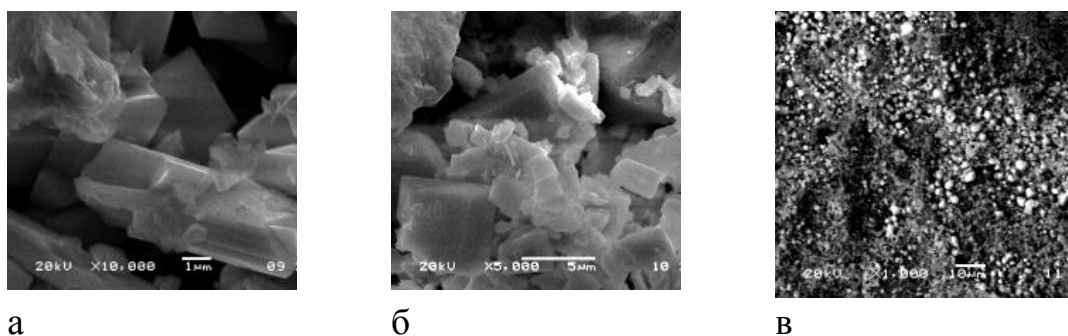


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности стального электрода, выдержанного 8 ч в контакте со смесью LiCl-KCl , содержащей 1 мол. % а) CeCl_3 ; б) NdCl_3 ; в) PbCl_2 .

Было обнаружено, что введение 1 мол. % PbCl_2 в расплав $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ приводит к резкому увеличению скорости коррозии стали ЭП823, которая возрастает на два порядка при 500°C . Происходит растворение компонентов материала в расплаве и образование новых химических соединений в жидкой, твердой и газовой фазах. Рассматривается коррозионный механизм воздействия жидкого свинца на сталь ЭП823 в расплаве хлоридов лития и калия.

Причиной локализации коррозионных процессов является образование вторичных фаз вдоль границ зерен. Скорость их образования зависит от температуры выдержки. Как правило, процессы выделения вторичных фаз интенсифицируются при температурах выше 500°C . По этой причине отличается характер разрушения поверхности стали ЭП823 после выдержки при 500°C .

Содержание железа в солевом расплаве после 100-часовой выдержки в расплаве составляет 0.053 масс. %, содержание хрома составляет 0.014 масс. % при температурах 500°C . Концентрация основного компонента – железа и электроотрицательных компонентов) с увеличением времени выдержки стали в расплаве возрастает по линейному закону, что подтверждается атомно-абсорбционным анализом проб расплава, отобранных через определенные промежутки времени.

Установлено, что скорость коррозии оксидной пленки примерно в 3.5 раза выше, чем скорость коррозии основного металла стали. Содержание легирующих элементов Cr, V, Mn, Ni, Nb, Mo, W в поверхностном слое стали находится в пределах исходного состояния материала. Выявлено обеднение поверхности образца по железу с ~84 до ~79 % масс. и обогащение по кремнию, содержание которого увеличилось почти в два раза.

Добавки PbCl_2 оказывают ускоряющее влияние на растворение компонентов стали ЭП823, оказывая селективное влияние на их переход в расплав солей с образованием летучих соединений, содержащих хром и железо.

Показано, что наличие оксидной пленки на поверхности стали ЭП-823 практически не оказывает замедляющего влияния на растворение стали в расплавах $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ с добавками PbCl_2 .

Абсолютно невозможно использовать сталь как конструкционный материал в расплавах, содержащих хлорид свинца и жидкий свинец.

Представляет интерес изучение возможностей нанесения защитных покрытий на данный материал бестоковым способом для повышения коррозионной стойкости основного материала. При этом

необходимо учесть, что повышение температуры отрицательно сказывается на фазовой стабильности материала. Отдельный интерес представляет анализ влияния радиационного воздействия на коррозионные свойства стали ЭП823.

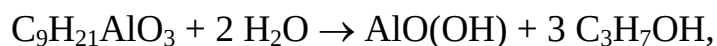
УДК 544.6

Е.П. Гришина¹, д-р техн. наук,
Н.О. Кудрякова², канд. техн. наук,
Л.М. Раменская², канд. хим. наук
¹ИХР РАН, ИПСА, Иваново,
²ИХР РАН, Иваново

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ Al_2O_3 - ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ

В ряду методов получения антикоррозионных покрытий особое место занимает золь-гель метод, который позволяет сформировать оксидно-металлические (керамические) покрытия на любом металле. При этом керамическое покрытие обладает способностью защищать металл как от высокотемпературной, так и от электрохимической коррозии [1, 2]. Одним из вариантов получения коллоидных систем, пригодных для нанесения тонкослойных керамических покрытий является процедура, предложенная Йолдасом [3].

В данной работе процедура Йолдаса применена для формирования антикоррозионного оксидно-алюминиевого покрытия на низколегированной стали 08кп. Сущность процедуры Йолдаса применительно к данному покрытию заключается в проведении гидролитической поликонденсации алкоксида алюминия (в данной работе - изопропоксида алюминия $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$ (Acros organics, 98%), рис.1) по реакции:



в результате чего образуется золь бемита.

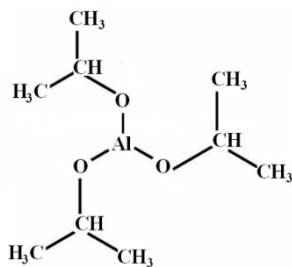


Рисунок 1 Структурная формула изопропоксида алюминия

Размер частиц бемита зависит от химической природы применяемого пептизатора /катализатора поликондесации (в данной работе была использована азотная кислота). Полученный золь применяли для нанесения покрытия путем погружения в него подготовленных образцов стали. После извлечения образцов из коллоидного раствора, их сушили на воздухе. Затем проводили термофиксацию покрытия при температуре 500°С в атмосфере воздуха. При термофиксации нанесенного слоя бемит $\text{AlO}(\text{OH})$ преобразуется в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) показано (рис.2), что после термообработки покрытие состоит из спеченных сферических частиц оксида алюминия размером около 100 нм.

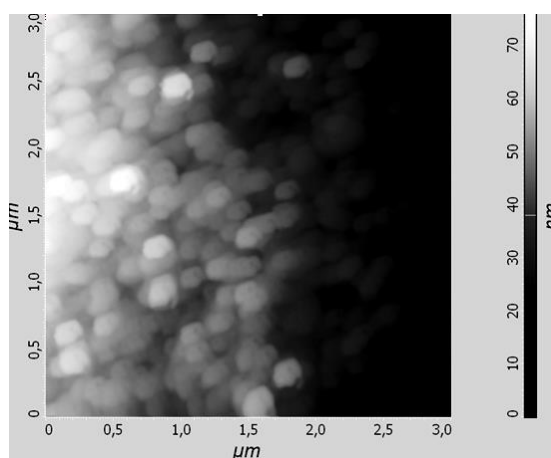


Рисунок 2 – АСМ-изображение оксидно-алюминиевого покрытия, полученного золь-гель методом на стали 08кп. Пептизатор – азотная кислота

Коррозионные испытания полученных образцов проводили в 3.5 %-ном растворе хлорида натрия методом вольтамперо-метрии с линейной разверткой потенциала. На рис.3 представлены диаграммы Эванса, полученные для образцов с покрытием и без него.

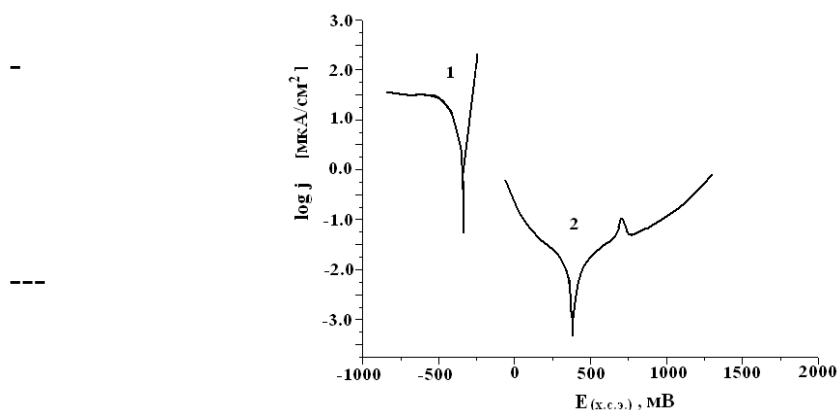


Рисунок 3 – Диаграммы Эванса для стали 08кп без покрытия (1) и с покрытием (2), сфор-мированным золь-гель методом с применением азотной кислоты в качестве пептизатора/катализа-тора. 3.5 %-ный раствор NaCl. 25°C, скорость развертки потенциала 1 мВ/с

Полученные данные показывают, что пленка оксида алюминия, полученная золь-гель методом, может образовывать физический барьер для контакта металла и коррозионно-активной среды. Благодаря такому покрытию стационарный потенциал стали облагораживается более, чем на 600 мВ, существенно снижается ток коррозии.

Следует отметить, что получаемое покрытие эффективно и при высокотемпературном воздействии на сталь 08 кп. Если на необработанном образце при термообработке (500°C) на воздухе образуется слой оксида железа, то покрытие защищает металл от окисления.

Таким образом, оксидно-алюминиевое покрытие, полученное золь-гель методом на низколегированной стали, имеет перспективу применения в качестве антикоррозионной защиты как в условиях высокотемпературных воздействий в окислительной среде, так и в растворах коррозионно-активных электролитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Ивановской области в рамках научного проекта № 18-43-370030_p_a "Развитие новых подходов для получения антикоррозионных покрытий на основе оксида алюминия".

ЛИТЕРАТУРА

1. Parola S., Verdenelli M., Sigala C., Scharff J.-P., Velez K., Veytizou C., Quinson J.-F. Sol-gel coatings on non-oxide planar substrates

and fibers: a protection barrier against oxidation and corrosion. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. Vol. 26, p.p. 803–806.

2. Al-Atia M. H. Developing the alumina sol-gel coating for steel oxidation protection at high temperatures. // Eng. Tech. J. 2014. Vol. 32, p.p. 744–758.

3. Yoldas B. E. Transparent activated nonparticulate alumina and method of preparing same. // United States Patent No. 3,944,658. Mar. 16, 1976.

Н.А. Козлова¹, В.Н. Чувильдеев¹, А.В. Нохрин¹,
Я.С. Шадрина¹, В.И. Копылов^{1, 2}

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

²Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al-Mg

Целью работы является исследование влияния деформации и рекристаллизационных отжига на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов Al-Mg.

В качестве объектов исследования выступали алюминий марки А99, а также сплавы системы Al-Mg с различным содержанием магния: Al-1вес.%Mg, Al-3вес.%Mg, Al-5вес.%Mg. Сплавы получены методом индукционного литья в вакууме.

Формирование сильнофрагментированной зеренно-субзеренной структуры проводилось методом прокатки на лабораторном прокатном стане при комнатной температуре. Степень деформации составляла 50% и 90%. Формирование микрокристаллической (МК) зеренной структуры проводилось методом равноканального углового прессования (РКУП), которое осуществлялось в инструменте с углом пересечения рабочего и выходного каналов $\pi/2$ по режиму «А» (ориентация заготовки остается неизменной при каждом проходе). Производилось 2 цикла прессования при температуре 200-225 °С. Отжиг в воздушной печи проводился в интервале температур от 100°С до 550°С с шагом в 50°С. Время отжига составляло 30 мин.

Коррозионные испытания проводились с помощью потенциостата-гальваностата Р-20Х (программное обеспечение ES8), в трехэлектродной ячейке с платиновым электродом сравнения и хлор-серебряным вспомогательным электродом в растворе 3 г NaCl + 1 мл HCl + 97 мл. H₂O (pH = 1) провоцирующем, в соответствии с

ГОСТ 9.021-74, межкристаллитную коррозию (МКК) в алюминиевых сплавах. Площадь корродирующей поверхности образца составляла порядка 1 см^2 . Поверхность образцов подвергалась механической полировке до уровня шероховатости 3-5 мкм. Электрохимические исследования проводились в два этапа: этап 1 – получение зависимости потенциала от времени выдержки в электролите в течении 3600 с (до момента установления стационарной величины потенциала в электролите); этап 2 – получение Тафелевской зависимости «плотность тока - потенциал». Получение тафелевских зависимостей проводилось в интервале от -1000 мВ, до -650 мВ со скоростью 0.5 мВ/с. В процессе эксперимента определялись потенциал коррозии и ток коррозии.

Отметим, что наблюдаются два вида зависимостей $E(t)$, которым соответствуют различные типы тафелевских зависимостей. В случае, если на кривых $E(t)$ на этапе 1 не наблюдается скачков, то на втором этапе электрохимического эксперимента получают тафелевские зависимости с параметрами $b_k = 40$ и $b_a = 35 \div 59$. В том случае если на зависимости $E(t)$ наблюдаются скачки потенциала, то на этапе 2 получают «несимметричные» тафелевские зависимости с параметрами $b_k = 40$ и $b_a \approx 10$. Характерный вид кривых I и II типа представлен на рисунке 1.

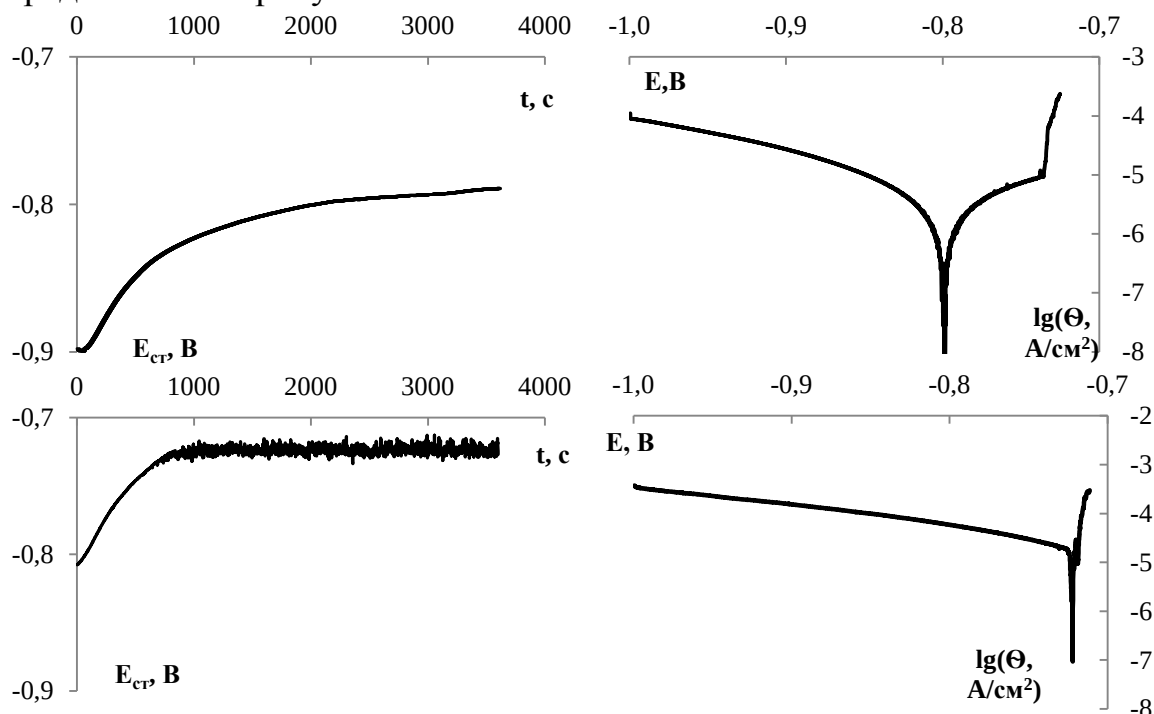


Рисунок 1 - Характерный вид кривых $E(t)$ и соответствующих им тафелевских зависимостей

Проведенные исследования показывают, что увеличение содержания Mg в рекристаллизованных алюминиевых сплавах (после отжига 550 °С) приводит к увеличению тока коррозии (см. рис 2б). Отметим, что характер зависимости плотности тока от концентрации магния в деформированных сплавах имеет более сложный характер с максимумом, соответствующим концентрации 1-3% Mg (см. рис. 2а). Отмечено, что в МК сплавах с 1 и 3%Mg после РКУП масштаб повышения тока коррозии оказывается намного больше, чем в сильнодеформированных алюминиевых сплавах, полученных методом прокатки (см. рис. 2а).

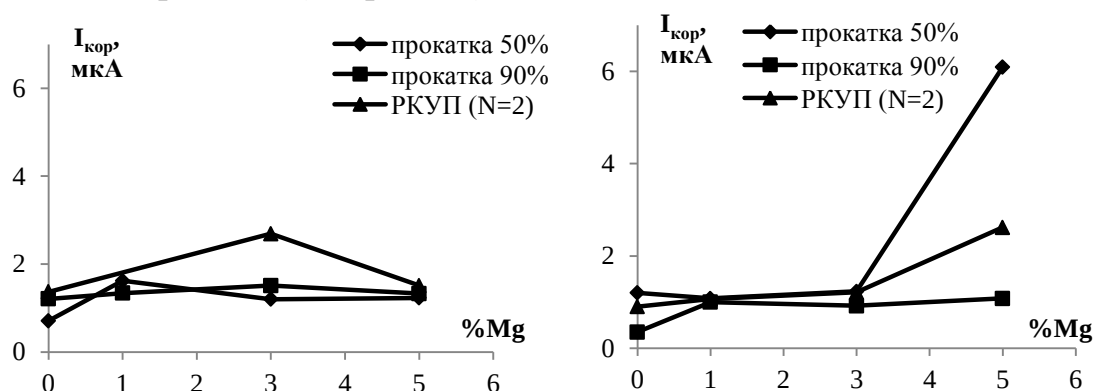


Рисунок 2 – Зависимость тока коррозии от содержания Mg в сплавах Al-Mg после деформации (а) и последующего рекристаллизационного отжига при температуре 550°С (б)

Зависимость потенциала коррозии от концентрации магния в деформированных сплавах зависит от способа деформации – для прокатанных сплавов с сильнофрагментированной зеренно-субзеренной структурой зависимость $E_k(\text{Mg})$ имеет немонотонный характер с минимумом, соответствующим концентрации 1-3 вес.%. Величина уменьшения потенциала коррозии при данных концентрациях составляет ~100 мВ для сплава подвергнутого прокатке до степени деформации 90%. Для МК сплавов полученных методом РКУП наблюдается незначительное увеличение E_k на ~50-60 мВ при концентрации 1 вес.% Mg. В рекристаллизованных сплавах увеличение концентрации магния приводит к незначительному повышению потенциала коррозии E_k на ~50-100 мВ.

Получены зависимости значения потенциала коррозии от температуры рекристаллизационного отжига в исследуемых сплавах. Показано, что данная зависимость имеет немонотонный характер с максимумом, соответствующим температуре отжига 250-300 °С,

одинаковый для алюминиевых сплавов полученных методом прокатки и методом РКУП.

Предложена качественная модель влияния концентрации магния в твердом растворе Al-Mg, параметров первичных алюмо-магниевых частиц, образующихся при кристаллизации сплавов, и процессов рекристаллизации на электрохимическое поведение сплавов Al-Mg.

Авторы благодарят А.А. Боброва (НИФТИ ННГУ) за получение литых алюминиевых сплавов.

Работа выполнена при поддержке со стороны Российского научного фонда (грант №18-13-00306).

UDC 620.193

V.I. Vorobyova¹, PhD,

M.I. Skiba², PhD

O.M. Trusoborodska³, Student

¹National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kiev,

²Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro,

³National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kiev,

THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF ENVIRONMENT-FRIENDLY INHIBITORS IN CORROSION CONTROL OF CARBON STEEL IN NEUTRAL SOLUTION

Recently, the development of green corrosion inhibitors and green inhibition strategies are highly demanded because of the increasing demand of green chemistry in the area of science and technology. In last few decades, use of plant extracts as metallic corrosion inhibitors has attracted significantly attention. Plant materials are ideal green candidatures to replace traditional toxic corrosion inhibitors. Reduced environmental risk, lower cost, wide spread availability and high corrosion inhibition effectiveness make the plant extracts as suitable candidates to replace the expensive and toxic traditional synthetic corrosion inhibitors. The abundant chemical constituents, such as flavonoids, polyphenols, and polysaccharide, endow plant extract with the potential of inhibiting the corrosion process of mild steel. So, it is an interesting and useful task to find new sources for highlighting anticorrosive active compounds and to obtain organic compounds for their further use as inhibitor of steel corrosion in various aggressive media [1].

In the present work, ethanol apricot pomace extract (APE), which was extracted and tested to control the corrosion of mild steel in different

operating condition. The inhibiting action of ACE on corrosion of steel in 0.5 M NaCl solution was investigated via potentiodynamic polarization method. Weight loss measurements were used to measure the corrosion rate in the absence and presence of inhibitor. The linear polarization technique (LPR) was applied to study time variation of the corrosion rate. Polarization resistance values R_p for each probe were measured automatically every 15 min in a galvanostatic mode. R_p was determined as a quotient of the potential response to the applied current. The density of polarizing current was $i = 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) were employed to characterize the extract and the surface morphology of steel, respectively. GC-MS analysis of the EtOH extract of apricot pomace indicates the presence of 40 phytochemical compounds. All of them are known compounds and are easily identified by mass spectrum and linear retention indices. The main components are aldehydes: hexanal (1.32%), (E)-2-hexanal (3.10%), (Z)-2-heptenal (3.65%), heptanal (2.18%), 2-phenylacetaldehyde (1.29%), β -cyclocitral (5.17%), (E,E)-2,4-decadienal (3.65%), also ketones: 2-hexanone (1.03%), 3-hexanone (0.54%). The class of alcohols is presented by (Z)-3-hexenol (0.76%), (E)-2-hexenol (1.87%), hexanol (5.67%). In a minor amount, the extract contains esters, such as (E)-2-hexenyl acetate (2.78%), (Z)-3-hexenyl butanoate (1.51 %), hexyl hexanoate (2.12 %). From this analysis it is found that corrosion inhibition is mainly due to the presence of organic compounds present in the apricot pomace. The results clearly show that corrosion rate was reduced in the presence of the extract in comparison to the blank without inhibitor.

The immersion time is an important parameter in assessing the stability of corrosion inhibitive properties of organic compounds. In this way, linear polarization technique useful technique for long time tests, because it does not significantly disturb the inhibitor-metal system and it is possible to follow it over time. The experiments were performed after different immersion times (1-96 h) at the highest concentration of APE (100 mg/L) in 0.5 M NaCl solution. The formation process of protective layer can be classified into two steps, namely fast adsorption (2-18 h) as the first step and then a slow chemical transformation of the molecules that were adsorbed on the steel surface (20-48 h). With increase in immersion time, the film becomes denser and more stable. Corrosion protection efficiency increased with extract concentration but decreased slightly over prolonged exposure time. The increase in inhibitor efficiency may result from the fact that adsorption and surface coverage increases with the increase in concentration. As concentration increases, more inhibitor molecules are adsorbed on the metal surface resulting in larger surface coverage.

Potentiodynamic polarization curves indicate that the APE extract acts as a mixed - type inhibitor. Surface analysis techniques (SEM) also confirm the adsorption of the components of the extract on the mild steel surface. From weight loss and electrochemical studies, it has been found that the ACE acted as a good corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M NaCl solution.

REFERENCES

1. Vorobyova, V. A comprehensive study of grape pomace extract and its active components as effective vapour phase corrosion inhibitor of mild steel / V. Vorobyova, O. Chygyrynets' M. Skiba, T. Zhuk, I. Kurmakova, O. Bondar / International Journal of Corrosion and Scale Inhibition / Int. J. Corros. Scale Inhib., 2018, 7, no. 2, 185–202.

С.С. Виноградова, Е.В. Плешкова,
А.Н. Ахметова

Казанский национальный исследовательский технологический
университет, Казань
vsvet@kstu.ru

ДИНАМИКА ЛОКАЛЬНОГО РАСТВОРЕНИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ЗАРОЖДЕНИЯ ПИТТИНГОВ

Питтинговая коррозия - один из наиболее опасных и распространенных видов локального коррозионного разрушения пассивирующихся металлов и сплавов в средах, содержащих ионы-активаторы. Исследования питтинговой коррозии представляет особый интерес и значимость во многих научных и технологических применениях. По мере накопления информации был опубликован ряд обзоров и работ, посвященных различным аспектам питтинговой коррозии: влиянию отдельных факторов на процесс питтингообразования [1,2], развитию теории процесса зарождения питтинга на чистых металлах и нержавеющей сталях, кинетике; развития питтингов; питтинговой коррозии металла в условиях теплообмена; роли комплексообразования в развитии питтингов и др.

В общей проблеме питтингов можно выделить три основные задачи: зарождение питтингов, т.е. появление их зародышей; развитие этих зародышей в начальные питтинги, возникновении взаимодействия между ними, приводящего к гибели слабых из них; механизм роста выживших питтингов. Если две последние достаточно

хорошо изучены, то первая задача требует дополнительных исследований, т.к. в литературе не встречается информация о режимах электрохимических испытаний соответствующих режиму саморастворения в натуральных условиях. Также не достаточно подробно рассмотрены вопросы применения метода импедансной спектроскопии для изучения процессов питтингообразования на начальных стадиях. Характеристические потенциалы питтинговой коррозии зависят от многих параметров – режима поляризации, скоростей развертки и т.д. Поэтому вопросы разработки дополнительных критериев питтингостойкости нержавеющей сталей также остаются актуальными на данный момент времени. Цель работы заключалась в развитии представлений о динамике локального растворения хромоникелевых сталей на начальной стадии зарождения питтингов и совершенствование на этой основе методов оценки состояния поверхности нержавеющей сталей.

Большинство электрохимических исследований проведено в потенциостатических или потенциодинамических условиях, в то время как условия естественной питтинговой коррозии ближе гальваностатическому режиму растворения сталей. Гальваностатический метод является электрохимическим методом оценки стойкости металлов к питтинговой коррозии, в котором определяется наименьшая плотность тока образования стабильных питтингов и минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии, позволяющий отделить область метастабильного развития питтингов от области стабильного развития питтингов [3]. По хронопотенциограммам, полученным в условиях гальваностатической поляризации, определяют потенциалы активирования и пассивирования поверхности, частоту и амплитуду флуктуаций потенциала.

Согласно имеющимся экспериментальным данным растворение при малых плотностях тока в гальваностатическом режиме поляризации наиболее приближено к условиям саморастворения, так как питтинги, возникающие на поверхности металла, характеризуются одинаковыми параметрами. Установлено, что режим гальваностатического растворения при низких плотностях тока (до $0,5 \text{ мкА/см}^2$) инициирует процессы зарождения питтингов при свободной коррозии.

Потенциостатическими исследованиями подтверждена возможность растворения металла, находящегося в пассивном состоянии, при выбранном режиме гальваностатической поляризации. Показано, что длительные эксперименты продолжительностью более 24

часов в гальваностатических исследованиях при плотностях тока, имитирующих процесс саморастворения, не приводят к значительному изменению количества пиков во времени. Для дальнейшего исследования процессов зарождения питтингов, т.е. появления их зародышей в пассивном состоянии рекомендован выбор времени эксперимента длительностью один час.

Для описания динамики процессов питтинговой коррозии предложено применять спектральный анализ измеренных колебаний электрической величины, согласно которому принято, что каждый метастабильный или стабильный питтинг является независимым источником колебаний тока, а общая мощность может быть рассчитана в результате сложения мощностей каждого отдельного источника. В качестве критерия оценки состояния поверхности в условиях возникновения питтинговой коррозии предложено использовать результат статистической обработки полученных колебаний значений силы тока и потенциала – значение углового коэффициента графика спектральной плотности мощности колебаний электрических сигналов (k), описывающего распределение мощности сигнала в зависимости от его частоты.

Установлено, что значение k является дополнительным критерием оценки состояния поверхности исследуемых сталей, подтверждающее и разграничивающее области существования процессов питтинговой коррозии и их отсутствия. Он отражает природу пассивной пленки (ее прочность сцепления с основой, наличие внутренних напряжений) на поверхности пассивирующихся металлов и сплавов и связан с сопротивлением внешним воздействиям (окислителям окружающей среды, электрохимическим воздействиям). Чем выше угол наклона графиков спектральной плотности мощности, тем меньше общее сопротивление пассивной пленки процессу ее пробоя и развития сначала метастабильных, а затем устойчивых локальных поражений поверхности. Соответственно, чем ниже значение углового коэффициента (более пологий спуск на графике спектральной плотности мощности колебаний электрических сигналов), тем устойчивее пассивная пленка к внешним воздействиям, что подтверждается микрофотографиями пассивного состояния поверхности исследуемых сталей.

Метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), эффективный при исследовании кинетики и механизма электрохимических реакций [4], находит применение и для изучения процессов зарождения и роста питтингов. Однако процесс питтинговой коррозии невозможно описать с помощью одной схемы,

поэтому исследование провели с использованием различных схем, что позволило разработать комплексный подход к проблеме исследования начальных стадий питтинговой коррозии. Использование зависимостей импеданс-потенциал и диаграмм Найквиста позволяет по изменению формы годографа импеданса определить положение границы пассивного и локально-активного состояния поверхности хромоникелевых сталей. На начальной стадии ПК импеданс имеет высокие значения. Импеданс уменьшается во времени, при этом изменяется форма спектров импеданса. При малых временах появление питтингов (визуально еще не заметных) обнаруживается в низкочастотной области по изменению наклонов $\lg|Z|$, $\lg f$ - и φ , $\lg f$ -кривых. Для диапазона времени, соответствующего пассивному состоянию поверхности, импедансный спектр имеет форму прямых линий. Импедансные спектры отражающие переходное состояние различны по форме, что вызвано тем, что активация сопровождается увеличением скорости процесса коррозии внутри них. После окончания процесса репассивации формы спектра импеданса идентичны тем, которые образуются на стадии, предшествующей зарождению питтинга. При сравнительно большом времени графики импеданса принимают форму полуокружностей, которые характеризуют коррозионный процесс, лимитируемый стадией переноса заряда. Для описания поведения системы на границе пассивного и локально-активного состояния поверхности, согласно литературным данным [5] была использована электрическая эквивалентная схема (R_s – сопротивление раствора; C_1 – емкость двойного электрического слоя; Q – CPE (constant phase element) постоянный фазовый элемент; R_1 – сопротивление переноса заряда (двойного электрического слоя); R_2 – сопротивление пассивной пленки). С помощью программы ZMANN были также подобраны оптимальные электрические эквивалентные схемы, отражающие состояние поверхности и содержащие элементы сопротивления и компоненты постоянной фазы. Однако, полученные элементы эквивалентной электрической схемы сложно интерпретировать и идентифицировать, поэтому для дальнейших исследования были использованы схемы [6], где были рассмотрены модели электрода, на котором протекает питтинговая коррозия при частоте переменного тока 10 Гц.

Сравнение выводов о состоянии поверхности сделанных на основе спектрального анализа и расчета модуля импеданса с результатами металлографических исследований подтвердило адекватность результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suleiman M.I., Newman R.C., The use of very weak galvanostatic polarization to study localized corrosion stability in stanless steel. Corrosion science 1994, 1657-1665
2. Macdonald D.D., On the existence of our metals-based civilization: I. Phase space analysis, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) B213-B224.
3. Baroux B., in: P. Marcus (Ed.), Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, CRC Press, 2012, p. 422 (Chapter 9).
4. Jia, Z. Study on pitting process of 316L stainless steel by means of staircase potential electrochemical impedance spectroscopy / Z. Jia, C. Du, C. Li, Z. Yi, X. Li // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2011. - V. 18. - № 1. - P. 48 - 54.
5. Soltis J., Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials– Review, Corrosion Science, 4-6 (2014).

УДК 620.197:620.194+66.013

С.Д. Цыбуля, проф., д-р техн. наук, В.Г. Старчак, проф, д-р техн. наук,
К.Н. Иваненко, канд. техн. наук, И.А. Костенко, доц., канд. техн. наук,
Н.П. Буяльская, доц., канд. техн. наук

Черниговский национальный технологический университет,
Национальный университет «Черниговский коллегиум им. Т.Г. Шевченка»

ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ ПРИ ДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Риск техногенных аварий и накопление тяжелых металлов в окружающей среде относится по оценке ООН к числу наиболее угрожающих экологических проблем глобального уровня. Техногенная опасность при этом во многом определяется надежностью сварных металлоконструкций технических сооружений. Ибо в 90% случаев катастрофические разрушения происходят по сварному шву (СШ) либо в зоне термического влияния (ЗТВ), как зонам сварных соединений (СС) с повышенной термодинамической неустойчивостью (по сравнению с основным металлом (ОМ)). Это связано с теплофизическим и химико-металлургическим воздействием процесса сварки на металл СС. Убытки от техногенных катастроф огромны (по Козьменко: от рядовой техногенной аварии – 10^5 \$, до глобальной экологической катастрофы – 10^{12} \$). Наиболее опасны по своей внезапности коррозионно-механический разрушения (КМР) сварных соединений: коррозионное растрескивание (КР) – при статических нагрузках, и малоцикловая усталость (МЦУ) – при циклических. Малоцикловая выносливость одна из основных характеристик работоспособности металлоконструкций.

Несмотря на прогрессирующее техногенное влияние ингредиентного, энергетического загрязнения на техноприродные системы, вопрос воздействия ионизирующего излучения, электромагнитного поля (ЭМП) и его составляющих – электрического (ЭП), магнитного (МП), на коррозию и защиту сварных металлоконструкций остается ограниченно представленным в научно-технической литературе [1-3].

Цель работы – показать влияние ЭМП на коррозию и защиту СС стали 16ГФР, с учетом отдельных зон (СШ, ЗТВ, ОМ).

Коррозионную стойкость изучали по стандартным методикам – гравиметрией, переводя массовый показатель в глубинный ($K_{\text{г}}$, мм/год) и электрохимическими методами (потенциостат П5827М, П5848), на образцах стали 20, 16ГФР: $d=14$ мм, $h=20$ мм и пластинчатых ($57 \times 12 \times 2.5$ мм, с выявлением зон СС – СШ, ЗТВ, ОМ). Малоцикловую усталость определяли на машине ИП-2 повторно-переменным чистым изгибом, с отнулевым (пульсирующим) циклом, при частоте нагружения 50 цикл/мин, в воздухе (в), коррозионно-наводороживающих (сн): HCl, H₂S-среды, NACE и наводороживающих (н): 3% NaCl + $i_k=0.05$ А/см², по числу циклов до разрушения (N). Наводороживание (V_H) исследовали электрохимическим методом [1, 2]. Электрическое поле (ЭП) создавали между 2 квадратными металлическими пластинами ($l=0.1$ м, с расстоянием между ними 0.025 м) подключенными к широкодиапазонному источнику сигнала радиочастоты, моделирующему ЭМП, его электрическую составляющую, с одинаковой напряженностью (E , В/м) в разных точках [1, 3]. Магнитное поле (МП) создавали в индукционной ячейке с соленоидом ($d=0.025$ м, $l=0.25$ м), подключенному к широкодиапазонному источнику сигнала ($f=50$ Гц... 10^3 кГц). Расчет H (А/м) проводили по методике, изложенной в физическом практикуме (электричество и магнетизм), издания МГУ. Измерения напряженностей ЭП, МП электромагнитного поля – E (В/м) и H (А/м), проводили также на ИЭМП-Т.

Защиту от коррозии осуществляли 2 прямыми технологическими методами: усовершенствованием режима технологического процесса сварки – автоматическая дуговая сварка (АДС) под слоем флюса (в 2х режимах – с объёмным термоупрочнением (2) и без него (1)), взамен ручной дуговой сварки (РДС), и усовершенствованием универсального метода противокоррозионной защиты – синергичными защитными композициями (СЗК), на вторичном сырье, с утилизацией региональных отходов (К – отход ЧХВ, при регенерации ϵ -Капролактама), с оптимальной полиидентатной синергичной добавкой (СД, производное имидазола), по MNDO-PM3, с учетом электронных

и термодинамических характеристик и их корреляции с парциальными коэффициентами противокоррозионной защиты.

Экспериментальные данные обрабатывали методами математической статистики (по Гордону, Форду), с использованием стандартной ошибки S (при $n=6$, $t=2.75$, и доверительной вероятности 0.95 , она составляла: $S=\pm 5\ldots 10\%$). Определяли также коэффициент корреляции r регрессионным анализом (метод наименьших квадратов). Маловероятные данные отбрасывали с использованием Q -критерия Стьюдента.

Результаты экспериментов представлены в табл. 1-3, на рис. 1, 2. Технологичность сварки с ОТУ обеспечивается во всех зонах СС: ОМ, ЗТВ, СШ, как по саморастворению, так и по катодной, анодной реакциям (табл. 1).

С повышением агрессивности рабочих сред γ_T возрастает от 1.8 (воздух) до коррозионно-наводороживающей (2.4) и наводороживающей средах (2.5) – табл. 2. Технологичность режима ОТУ еще более заметна при использовании коэффициента влияния водорода – $\beta_H^1 = (N_B - N_H) \cdot (V_H / N_H)$: $\gamma_T = 2.7$ и 5.3 , для IV и V сред.

Таблица 1 – Коэффициенты технологической эффективности (γ_T) режим сварки стали 16ГФР ОТУ, по данным электрохимических измерений в HCl, pH1				Таблица 2 – γ_T режима сварки стали 16ГФР ОТУ по данным малоцикловой выносливости в различных агрессивных средах ($\epsilon=0.2\%$)				
				Среды				
Зоны СС	γ_T^C	γ_T^K	γ_T^a	I	II	III	IV	V
ОМ	2.3	3.4	2.5	1.8	2.0	2.2	2.4	2.5
ЗТВ	2.6	1.9	2.3	I – воздух, II – 3% NaCl, III – 0.1н HCl, IV – NACE, V – 3% NaCl +$i_K=0.1$ A/см²; $\gamma_T=N_2/N_1$				
СШ	1.6	2.0	2.1					
*/ $\gamma_T^C=i_C^1/i_C^2$, γ_T^K , γ_T^a – аналогично.								

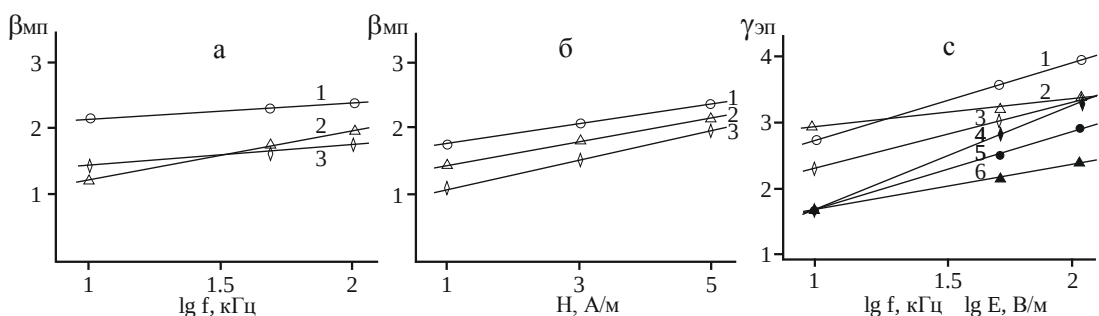


Рисунок 1 – Корреляционные зависимости (по i_C в HCl, pH 1)
а: $\beta_{МП} = f(\lg f)$; 1, 3 – сталь 20, 2 – 16ГФР; 1, 2 – 5 А/м, 3 – 1 А/м;
б: $\beta_{МП} = f(H)$; 1, 2 – сталь 20, 3 – 16ГФР; 1, 3 – $f = 10^2$ кГц, 2 – $f = 10$ кГц;
с: $\gamma_{ЭП} = f(\lg f)$; 2, 3, 5, 6 – сталь 20, 1, 4 – 16ГФР; 2, 4, 6 – $\gamma_{ЭП} = f(\lg f)$; 1, 3, 5 – $\gamma_{ЭП} = f(E)$

Влияние МП, ЭП на коррозионную стойкость стали 20, 16ГФР показано на рис. 1, 2. Магнитное поле с увеличением f ($50 \dots 10^6$ Гц) и напряженности МП ($H=1 \dots 10$ А/м) снижает коррозионную стойкость, увеличивая токи саморастворения i_c , коэффициент влияния МП – $\beta_{МП}$ $1.5 \dots 2.4$ при $H=1 \dots 5$ А/м и $f=10^3 \dots 10^5$ Гц (рис. 1 а, б). Сталь 16ГФР проявила большую стойкость в этих условиях, $\beta_{МП}=1.2 \dots 2.0$ ($H=5$ А/м). Электрическое поле (рис. 1с) повышает коррозионную стойкость, снижая i_c , с увеличением f $10^3 \dots 10^5$ Гц и напряженности ЭП ($E=1 \dots 10^3$ В/м), в рамках тех же частот ($f=10 \dots 10^2$ Гц) и $E=10 \dots 10^2$ В/м ($\gamma_T^C=1.7 \dots 3.4$, на стали 20 и $1.8 \dots 3.8$ на 16ГФР). Повышение анодных токов в $2 \dots 3.2$ раза (сталь 20) и положительный знак магнитострикции (напряжения растяжения) объясняет снижение коррозионной стойкости стали в магнитном поле. Повышение коррозионной стойкости стали в ЭП связано, прежде всего с значительным (в $2.8 \dots 5.6$ раз), уменьшением анодных токов и, возможно, со «скин-эффектом» (рост плотности электронного газа в приповерхностном слое), что обуславливает эффект, аналогичный катодной защите стали – снижению скорости коррозии за счет уменьшения катодных токов (в $1.9 \dots 3.2$ раза).

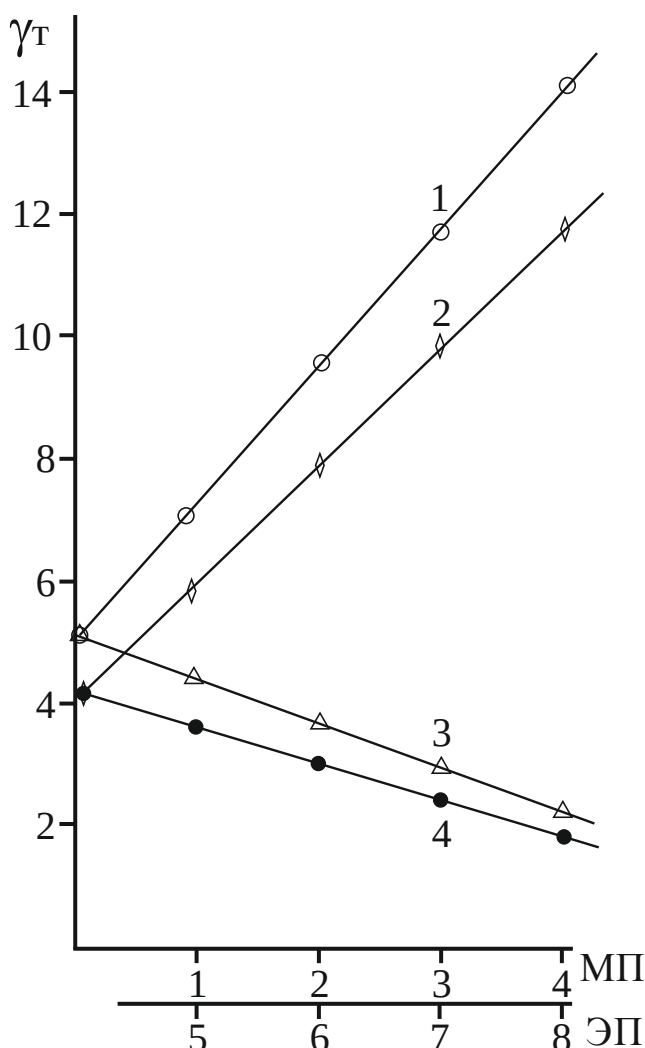


Рисунок – 2 Влияние ЭП (1, 2) и МП (3, 4) на γ_T (по гравиметрии с СЗК в НСІ, рН 1): 1, 3 – 16ГФР, 2, 4 – сталь 20;

по абсциссе:

МП: 1, 2 – $H=1$ А/м, $f=10$ и 100 кГц;

3, 4 – $H=5$ А/м, $f=10$ и 100 кГц;

ЭП: 5, 6 – $E=10$ В/м, $f=10$ и 100 кГц;

7, 8 – $E=100$ В/м, $f=10$ и 100 кГц.

поверхности стали [6].

Таблица 3 – γ_T комбинированной защиты СС стали 16ГФР в ЭМП ($f=10^5$ Гц, $H=5$ А/м, $E=10^2$ В/м)

γ_T	ОМ				ЗТВ				СШ			
	-	1	2	3	-	1	2	3	-	1	2	3
γ_T^C	2.3	5.0	10.9	2.5	2.6	6.2	11.6	3.0	1.6	6.5	12.3	3.9
γ_T^K	3.4	6.4	12.8	3.1	1.9	5.7	10.5	2.8	2.0	6.1	11.8	4.1
γ_T^a	2.5	5.6	13.1	2.8	2.3	6.9	12.7	3.3	2.1	8.2	13.9	3.7

*1 – СЗК, 2 – СЗК+ЭП, 3 – СЗК+МП (- без СЗК, ЭМП), 1-3 – на СС (2)

Магнитное поле снижает, а электрическое повышает γ_T (табл. 2): на ОМ γ_T повышается с СЗК в ЭП в 2.0...2.3 раза, на ЗТВ увеличение γ_T – в 1.8...1.9 раз, а на СШ – в 1.7...1.9 раз. МП уменьшает γ_T в 2...2.1 (ОМ и ЗТВ) и в 1.5...2.2 раза – на СШ.

С учетом наводороживания (V_H) γ_T по повышению малоциклового выносливости с СЗК по β_n^1 составляет для СС (2) в средах IV и V, соответственно: 6.1 и 8.2, т.е. γ_T ингибиторной защитой (с СЗК) увеличивается в 2.3...2.5 раза, по сравнению с γ_T СС стали с ОТУ.

Высокий уровень противокоррозионной защиты обусловлен внутримолекулярным синергизмом (полидентатностью лигандов – атомов N, O, S), что способствует активизации образования π -донорно-акцептор-ных и π -дативных связей. Это усиливает металлохелатирование [4, 5]

Важную роль играет и межмолекулярный синергизм, связанный с наличием активных составляющих отхода К – полиамидных связей, где атомы N, C, O имеют sp^2 -гибридизацию и проявляют негативный индукционный и мезомерный эффекты. Это способствует образованию на поверхности металла наномасштабных защитных металлохелатных пленок, что подтверждено ИК- и ОЖЕ-спектрами [6].

1. Показано, что составляющие ЭМП – электрическое поле (ЭП) повышает коррозионную стойкость всех зон СС стали 16ГФР (ОМ, ЗТВ, СШ) и коэффициент технологической эффективности противокоррозионной защиты (γ_T), увеличивающийся при росте f , E .

2. Магнитное поле снижает коррозионную стойкость и γ_T . Эти эффекты усиливаются при повышении f , H .

3. СЗК обеспечивает наномасштабное металлохелатирование поверхности стали и повышает уровень малоциклового выносливости, со снижением риска техногенных аварий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старчак В.Г. Влияние энергетического загрязнения на эффективность противокоррозионных материалов /В.Г. Старчак, И.А. Костенко, С.Д. Цыбуля, А.Г. Мартинюк, О.А. Вервейко //Экотехнологии и ресурсосбережение. 2001. № 3. С. 19-24.

2. Effect of radioactive contamination of the medium on the durability of steel 20 /Tsybylya S.D., Starchak V. G., Ivanenko K. N., a. o. //Radiochemistry, 2017, Vol. 59, №5, pp. 535-540.

3. Штофа Ян. Электротехнические материалы. М.: Энергоатомиздат, 1989. 200 с.

4. Кузнецов Ю. И. Ингибирование коррозии металлов гетероциклическими хелатореагентами / Ю. И. Кузнецов, Л. М. Подгорнова // Итоги науки и техники. Коррозия и защита. М.: ВИНТИ, 1989. Т. 15. С. 132-185.

5. Решетников С. М. Механизм ингибирования коррозионного процесса: содержание понятия и пути определения / С. М. Решетников //Защита металлов. 1993. Т. 29, №4. С. 542-548.

6. Старчак В.Г., Алексеенко С.А., Буяльская Н.П. Роль гетероатомов в образовании металлохелатных наноструктур при поверхностной модификации материалов //Наноструктурное материаловедение. 2008. №2-4. С. 70-84.

БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ОЦИНКОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ В МОЛИБДАТНЫХ РАСТВОРАХ

Наиболее распространенным способом пассивации цинковых покрытий, в настоящее время все еще остается процесс хромирования в растворах на основе соединений Cr(VI). Простота процесса, низкая стоимость и эффективная защита от коррозии цинковых покрытий хроматными пленками обеспечили широкое применение хромирования в промышленности.

Соединения шестивалентного хрома, входящие как в состав растворов хромирования, так и в состав хроматных покрытий, весьма токсичны и являются канцерогенами. Использование растворов, содержащих соединения Cr(VI) ограничено и регламентируется в странах ЕС следующими нормативными документами: Директивы 2000/53/ЕС «Конец жизни транспортных средств» («End of Life Vehicle») [1], директивы RoHS [2] и WEEE [3], а также регламент REACH [4].

Поиск альтернатив хромированию ведется более 30 лет, но проблема серьезно обострилась в последнее десятилетие. Чтобы избежать использования Cr(VI) по всему миру ведутся разработки технологий бесхроматной пассивации на основе молибдатов, ванадатов, вольфрамов в качестве пассивирующих агентов [5]. Молибден и вольфрам имеют подобное хрому строение атомов, так как расположены в одной группе.

В связи с этим, разработка технологии нанесения защитных конверсионных молибденсодержащих покрытий является важной научно-прикладной задачей, решению которой посвящена данная работа.

В качестве базового был выбран раствор, содержащий молибдат-ионы, которые вводились в раствор в виде неорганической, растворимой в воде, соли натрия молибденовокислого 2-водного $[\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, и ортофосфорную кислоту $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ в качестве рН корректора рабочего раствора.

Установлено, что в интервале концентраций 25 – 40 г/л молибдата натрия в растворе на поверхности оцинкованных образцов при температуре 20-25 °С и рН=3,0 за 1 минуту процесса

формируются однородные сплошные покрытия с наибольшей защитной способностью 160-180 с.

Исследования показали, что допустимые значения pH раствора находятся в интервале 3,5–5 единиц. При более низких значениях pH (1,5-3,0) образуются равномерные покрытия желтого цвета с низкой защитной способностью, а при pH более 5 покрытия не формируются.

Установлено, что продолжительность процесса сильно влияет на значение защитной способности формирующихся покрытий. Формирование покрытия при температуре 20-25 °C и pH=4,5 единиц завершается в течение 6 мин, защитная способность покрытий за это время достигает максимума и далее не изменяется в течение 2 мин. процесса. Пребывание покрытия в растворе более 8 мин. нежелательно, поскольку это приводит к снижению ЗС.

Выявлено, что увеличение температуры рабочего раствора до 40-50 °C приводит к возрастанию защитной способности формирующихся покрытий на 10% с 600 по 660 с. Разогрев свыше 60 °C способствует образованию пор в покрытиях, ухудшению их внешнего вида, снижению защитной способности. С учетом этих результатов за рабочий был выбран интервал температур раствора 40-50°C.

Установлено, что введение в рабочий раствор 0,5 г/л сульфата никеля и 8 г/л дигидрофосфата натрия способствует увеличению защитной способности молибдатсодержащих покрытий.

Проведенные коррозионные испытания в камере соляного тумана показали, что время до появления первых очагов «белой коррозии» молибденсодержащих покрытий достигает 80 часов (рис. 1).

Опробована возможность нанесения пассивных пленок на мелкие детали насыпью в барабане. В результате образуются равномерные покрытия хорошего качества.

Установлена зависимость толщины конверсионных молибденсодержащих пленок от продолжительности процесса их формирования на эллипсометре Sentech SENreaseach 4.0 SER 800. Процесс пассивации оцинкованных изделий в хроматных растворах длится 30-90 секунд. Для формирования же молибденсодержащих покрытий требуется 10 минут процесса. Однако наилучшей защитной способностью обладают покрытия с толщиной 165 нм, сформированные за 7 минут процесса (рис. 1).

На конфокальном лазерном микроскопе получены фотографии поверхностей покрытий, сформированных за различное время процесса, при увеличении x2100.



Рисунок 1 – Зависимость защитной способности и толщины покрытий от продолжительности процесса

Низкая защитная способность покрытий, сформированных за 1-3 минуты, возможно объясняется наличием большого количества микропор в них. Покрытия, сформированные при оптимальных параметрах процесса, обладают равномерной, мелкокристаллической, беспористой структурой слоя.

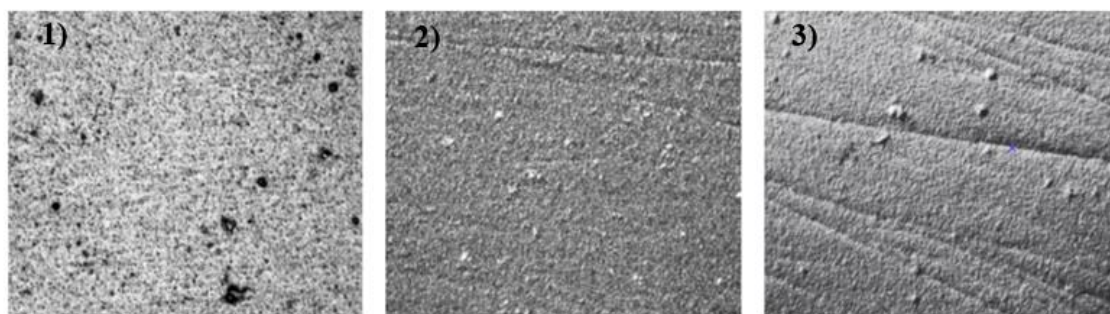


Рисунок 2 – фотографии поверхностей покрытий, сформированных за различное время процесса: 1– 3 минуты, 2 – 7 минут, 3 – 10 минут

Таким образом, разработан раствор для бесхроматной пассивации оцинкованных изделий и определены оптимальные параметры данного процесса. Формирующиеся в разработанном растворе покрытия схожи с хроматными по внешнему виду и защитным характеристикам.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523».

ЛИТЕРАТУРА

1. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 “End-of-life-vehicles», Official Journal of the European Communities L269. С. 34-43.
2. Директива 2011/65 / ЕС (RoHS II) Европейского парламента и Совета от 8 июня 2011 года «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании».
3. Директива 2002/96/ЕС Европейского парламента и Совета от 27 января 2003 «Об отходах электрического и электронного оборудования».
4. Регламент (ЕС) №1907/2006 Европейского Парламента и Совета ЕС от 18 декабря 2006 касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения химических веществ (REACH), учреждения Европейского Агентства по химическим веществам.
5. E. Almeida, L. Fedrizzi, T.C. Diamantino. Oxidizing Alternative Species to Chromium (VI) in Zinc Galvanized Steel Surface Treatment. Part 2. An Electrochemical Study // Surface and Coatings Technology. 1998. Vol. 105. P. 97-101.

Спиридонова А.А., Бессонова К.А., Абрашов А.А.,
Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

ЗАЩИТНЫЕ ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ АМг6

Алюминиевые сплавы широко используются в качестве конструкционного материала в различных областях техники и быта: в промышленном и гражданском строительстве для изготовления каркасов зданий, ферм, оконных рам, лестниц, в автомобилестроении, в судостроении, авиационной и космической технике, в электротехнике, в ядерном реакторостроении и др. По масштабам применения алюминий и его сплавы занимают второе место после стали и чугуна.

Благодаря наличию тонкой естественной оксидной пленки, поверхность алюминия и его сплавов достаточно устойчива против коррозии, поэтому в ряде случаев их применяют без специальной антикоррозионной защиты. Однако из-за малой толщины естественная пленка на поверхности алюминия зачастую не

обеспечивает его надежную защиту от коррозии, например, во влажной промышленной атмосфере или в морской воде.

Одним из востребованных в последнее время способов защиты металлических поверхностей от агрессивной окружающей среды является формирование на их поверхности непрерывных пленок с водоотталкивающими свойствами и способностью к самоочищению, которые придают материалу свойство супергидрофобности, а также защищают их от истираемости [1,2].

Исследована возможность гидрофобизации поверхности алюминиевого сплава АМг6 в растворе, содержащем стеариновую кислоту (СК), диметилсульфоксид (ДМСО) и воду.

Образцы алюминиевого сплава АМг6 размером 30x30x1 мм были обезжирены в этиловом спирте и промыты в дистиллированной воде. Затем очищенные образцы травили в растворе 1М NaOH при комнатной температуре в течение 1 минуты с последующей промывкой. Далее образцы погружали в раствор HNO_3 на 1 мин. После этого алюминиевые образцы промывали и погружали в гидрофобизирующий раствор стеариновой кислоты с различным соотношением ДМСО/вода (1:1, 3:1, 5:1, 6:1, 7:1, 9:1, 1:0). Процесс осуществлялся при комнатной температуре раствора (22-25°C) в течение 10 мин., после чего образцы промывали дистиллированной водой и сушили в течении 10-15 мин. при температуре 60-80°C.

Установлено, что покрытие, сформированное в растворе с соотношением ДМСО/вода 7:1, обладает максимальным краевым углом смачивания $\theta_c=130^\circ$ и максимальной защитной способностью (ЗС), определенной капельным экспресс-методом (125 с).

Определено, что диапазон 2-3 г/л СК является оптимальным, так как при данных условиях формируются покрытия с максимальным краевым углом смачивания θ_c и защитной способностью.

Исследовано влияние продолжительности обработки и температуры рабочего раствора на защитные характеристики покрытий и установлено, что покрытия с наибольшим краевым углом смачивания $\theta_c=141^\circ$ и наибольшей защитной способностью (142 с) формируются за 10-15 мин процесса при температуре раствора 30-40°C.

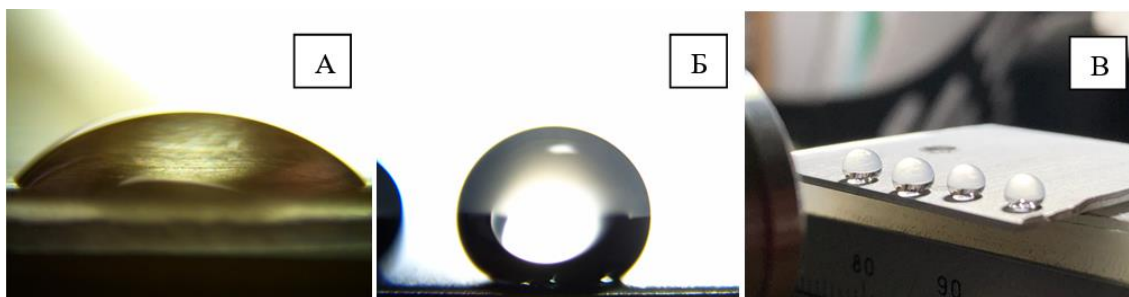


**Рисунок 1 – Фотография капли воды на поверхности
алюминиевого сплава
(А – обезжиренный АМг6 $\theta_c=49^\circ$; Б,В – гидрофобизированный АМг6
 $\theta_c=141^\circ$)**

Коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана (Ascott S450iP) образцов алюминиевого сплава АМг6 с показали, что разработанное покрытие выдерживает 82 ч в условиях соляного тумана (5% NaCl) до появления первых очагов коррозии основы, в то время как необработанный сплав начинает корродировать через 24 ч.

С помощью спектроскопического эллипсометра фирмы Sentech SENresearch 4.0 SER 800 с быстродействующим монохроматором установлено, что толщина разработанного покрытия составляет 270-300 нм.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523».

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Ю.И., Семилетов А.М., Чиркунов А.А., Архипушкин И.А., Казанский Л.П., Андреева Н.П. Гидрофобизация поверхности алюминия стеариновой кислотой и триалкоксисиланами для защиты от атмосферной коррозии. // ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ. 2018, Т 92. № 4. С. 512–521.
2. Dongmian Zang, Ruiwen Zhu, Wen Zhang, Jie Wu, Xinquan Yu, Youfa Zhang Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance. // Corrosion Science. Vol. 83.P. 86-93.

БЕСХРОМОВАЯ ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Для повышения защитных свойств гальванически оцинкованной стали ее подвергают химической обработке (пассивации), 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 соединения шестивалентного хрома относящиеся к 3-ему классу опасности являются сильными канцерогенами и с начала 2000-ых гг. в странах Европы, США и Японии введен запрет на использование таких соединений в покрытиях деталей в автомобилестроении, а затем и в электронике. Таким образом задачи разработки растворов пассивации цинковых покрытий на основе экологически безопасных соединений являются актуальными.

В качестве альтернативы хроматам можно использовать молибдаты [1,2]. Но молибдатные конверсионные покрытия на цинке значительно уступают по защитной способности хроматным конверсионным покрытиям [3]. Для повышения коррозионной стойкости получаемых покрытий в растворы пассивации вводят фосфаты [3,4]. Однако даже в молибдат-фосфатных растворах конверсионные покрытия получаются недостаточно стойкими особенно в отношении испытаний в камере солевого тумана. Целью данной работы было повышение защитных свойств конверсионных покрытий, получаемых из молибдат-фосфатных растворов на гальваническом цинке. С этой целью в молибдат-фосфатные растворы вводились добавки ионов переходных металлов Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} и изучались защитные свойства получаемых конверсионных покрытий.

В качестве базового раствора для пассивации использовался молибдатно-фосфатный раствор, в котором соотношение Mo/P варьировалось от 0,33 до 1. Использовались растворы 0,05 (0,1; 0,15) $\text{M H}_3\text{PO}_4$ + 0,15 $\text{M H}_3\text{PO}_4$. Добавки ионов переходных металлов вводились в виде сульфатов с концентрацией 1 или 10 мМ .

Кислотность всех растворов доводилась до $\text{pH} \approx 2$ добавлением H_2SO_4 . Конверсионные покрытия наносились сразу же после гальванического осаждения цинка и промывки на образцы углеродистой стали марки 08кп погружением на 1 мин в раствор пассивации. Гальваническое осаждение цинка производилось из аммиакатно-хлоридного электролита цинкования с блескообразующими добавками Zylite 290 («Atotech», «Химметалтрейд», Беларусь). Толщина осаждаемого цинка составляла 9 мкм. Осаждение велось при комнатной температуре при плотности тока 2 А/дм².

Защитные свойства получаемых покрытий исследовались методами капли и поляризационных кривых. В методе капли параметром защитной способности выступало время потемнения капли раствора ацетата свинца (τ) на поверхности покрытия вследствие реакции контактного вытеснения свинца цинком. Защитная способность покрытия тем выше, чем больше время потемнения капли. Этот параметр характеризует в большей степени блокирующие свойства покрытия. В методе поляризационных кривых определялась плотность тока коррозии ($i_{\text{кор}}$) образцов в 3%-ном растворе NaCl, которая непосредственно характеризует скорость коррозии. Чем больше плотность тока коррозии, тем меньше защитная способность покрытия. Этот параметр характеризует и блокирующие и ингибирующие свойства покрытия.

Результаты определения параметров защитной способности покрытий представлены в таблице для разных концентраций Na_2MoO_4 и разных концентраций добавляемых ионов переходных металлов.

Добавление ионов Ni^{2+} увеличивает время τ по сравнению с базовым раствором, что говорит о увеличении блокирующих свойств пассивных пленок. При концентрациях Na_2MoO_4 больших 0,1 и 0,15 блокирующие свойства пленок возрастают более чем в 2 раза при добавлении 10 мМ ионов Ni^{2+} . Однако плотности тока коррозии при введении ионов Ni^{2+} в раствор увеличиваются, что указывает на снижение защитных свойств покрытий. Возможно это связано с образованием в покрытии металлического никеля, в контакте с которым скорость коррозии цинка будет повышаться.

Добавки ионов Co^{2+} приводят к повышению блокирующих свойств покрытий при 10 мМ примерно на 30 % и к снижению токов коррозии примерно на 20 %. В данном случае результаты, полученные обоими методами в целом совпадают.

Добавки ионов Mn^{2+} при низкой концентрации 1 мМ повышают блокирующие свойства покрытий примерно на 50%, а при высокой

концентрации 10 мМ снижают – примерно на 50%. Изменение плотностей токов коррозии частично коррелирует с данными метода капли. При введении 1 мМ ионов Ni^{2+} в раствор пассивации плотность тока коррозии покрытий снижается примерно на 20%, а при введении 10 мМ – практически не меняется.

Таблица – Параметры защитной способности конверсионных покрытий, полученных в молибдат-фосфатных растворах с разной концентрацией Na_2MoO_4 и ионов переходных металлов

$\text{C}(\text{Na}_2\text{MoO}_4)$, моль/л	$\text{C}(\text{Ni}^{2+})$, ммоль/л	$\text{C}(\text{Co}^{2+})$, ммоль/л	$\text{C}(\text{Mn}^{2+})$, ммоль/л	τ , с	$i_{\text{кор}}$, мкА/см ²
0,05	–	–	–	48,4	6
0,05	1	–	–	27,5	41
0,05	10	–	–	61,5	28
0,1	–	–	–	66,9	22
0,1	1	–	–	101,2	47
0,1	10	–	–	135,0	47
0,1	–	1	–	68,0	18
0,1	–	10	–	87,6	18
0,1	–	–	1	99,4	18
0,1	–	–	10	31,0	21
0,15	–	–	–	31,5	49
0,15	1	–	–	86,6	19
0,15	10	–	–	158,0	51

Таким образом, результаты исследования показывают, что введение ионов Ni^{2+} в молибдат-фосфатный раствор пассивации приводит к возрастанию блокирующих свойств получаемых покрытий, но при этом общая скорость коррозии возрастает. Введение ионов Co^{2+} приводит к возрастанию блокирующих свойств покрытий примерно на 30% и к снижению общей скорости коррозии на 20%. Положительное влияние добавок ионов Mn^{2+} на защитные свойства покрытий отмечалось только при низкой концентрации 1 мМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akulich, N. Properties of zinc coatings electrochemically passivated in sodium molybdate // Surface and Interface Analysis. 2018. Vol. 50, № 12–13. P. 1310–1318.
2. Акулич, Н.Е. Коррозионные свойства и защитная способность конверсионных покрытий на основе молибдата натрия // Свиридовские чтения : сб. ст. 2016. № 12. P. 32–39.
3. Tang, P.T. Molybdate based passivation of zinc // Transactions of the Institute of Metal Finishing. 1997. Vol. 75, № 4. P. 144–148.

4. Матыс, В.Г. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в молибдатно-фосфатном и молибдатно-ванадатном растворах // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 1. Р. 90–102.

УДК 621.357

В.Д. Калугин¹, проф., д-р хим. наук,
М.В. Кустов¹, доц., к-т техн. наук,
В.В. Тютюник¹, с.н.с., д-р техн. наук,
Ю.И. Редькин¹, Л.Н. Пивень¹,
О.В. Сидоренко², доц., к-т техн. наук
НУГЗ Украины, Харьков,
²ХНПУ им. Г.С. Сковороды, Харьков

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОГО МАССОПЕРЕНОСА

Коррозионные процессы традиционно изучаются в условиях конвективного массопереноса [1]. Ранее нами установлены эффекты значительного снижения скорости химического восстановления металлов и проведен анализ изменения кинетических и энергетических факторов электрохимических процессов в условиях гидродинамического массопереноса [2], поэтому представило интерес исследовать особенности процессов коррозии сплавов алюминия в различных режимах массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое.

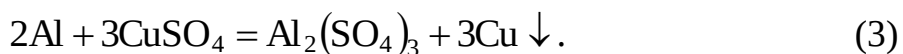
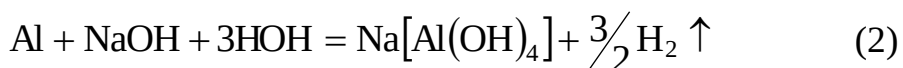
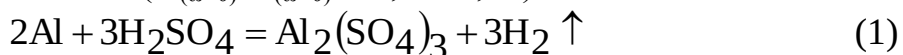
Принципиально новые результаты кинетики коррозионно-электрохимического растворения сплавов алюминия в растворах различной природы и технологических параметров процесса получены в условиях конвективного и гидродинамического массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое. Гидродинамический режим массопереноса наиболее достоверно количественно характеризует транспорт реагентов и продуктов коррозии металла в жидкой среде в транспортных каналах, обеспечивающих подачу растворов тушения, и химические процессы взаимодействия компонентов среды с материалом транспортного канала. Целью исследований являлось установление закономерностей растворения сплавов алюминия в условиях интенсивного

массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое в широком диапазоне рН, концентраций активаторов, окислителей, ингибиторов.

Для гравиметрических исследований растворения сплавов алюминия использовали цилиндрические образцы с размерами(мм) : $d=8,0; l=110,0$. Образцы погружали в рабочие растворы при заданной скорости вращения ($\omega = 0-1500$ об\мин). Использовали реактивы квалификации "чда" и "х.ч.". рН измеряли с помощью рН-150 МК с электродом ЭСК-10603.

Представление о коррозии сплавов в различных режимах можно составить по результатам анализа зависимостей $V - \text{pH}$ для АД-0 (рис. 1) и АМЦ, построенных для 46 растворов различной химической природы. Результаты исследований показывают, что в конвективном режиме только в присутствии активаторов и окислителей химические взаимодействия в межфазном слое реализуются при растворении сплавов при $\text{pH} < 7$. При $\text{pH} < 7$, в условиях перемешивания скорость растворения обеих сплавов возрастает в $10 \sim 30$ раз.

Анализ зависимостей $V - \text{pH}$ при более высоких рН показал, что эффектов интенсификации растворения сплавов не наблюдается в области рН щелочных сред: в области рН $7 \div 14$ увеличение скорости растворения сплавов в гидродинамическом режиме происходит всего лишь в $0,75 - 2,0$ раза (для АД-0) и в $0,70 - 2,33$ раза (для АМЦ). Интегральные реакции (1-3) в общем виде можно представить следующими зависимостями с соответствующими видами контроля: а) растворы с рН $0 \div 7$ – диффузионный контроль ($V_{(\omega>0)}/V_{(\omega=0)} = 10 \div 30$; б) растворы с рН $7 \div 14$ – кинетический контроль за счёт комплексообразования ($V_{(\omega>0)}/V_{(\omega=0)} = 0,70 \div 2,33$).



Из уравнений (1-3) следует, что скорость растворения Алюминия (V_{Al}) контролируется особенностями выделения осадков или газообразных продуктов на поверхности металла.

Предложенные механизмы использованы для объяснения характера кинетических кривых ($V_{\text{Al}} - \tau$) химического растворения Al-сплавов в растворах с различными окислителями (H_3O^+ , Cu^{2+}), различных температурах и режимах перемешивания.

Установлено, что в условиях повышенной температуры и интенсивного массопереноса в реакционную зону (гидродинамический режим) процессы формирования осадка

$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ и его последующего растворения ($\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$) ускоряются и в результате повторное образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ наступает раньше, чем в перемешиваемых растворах.

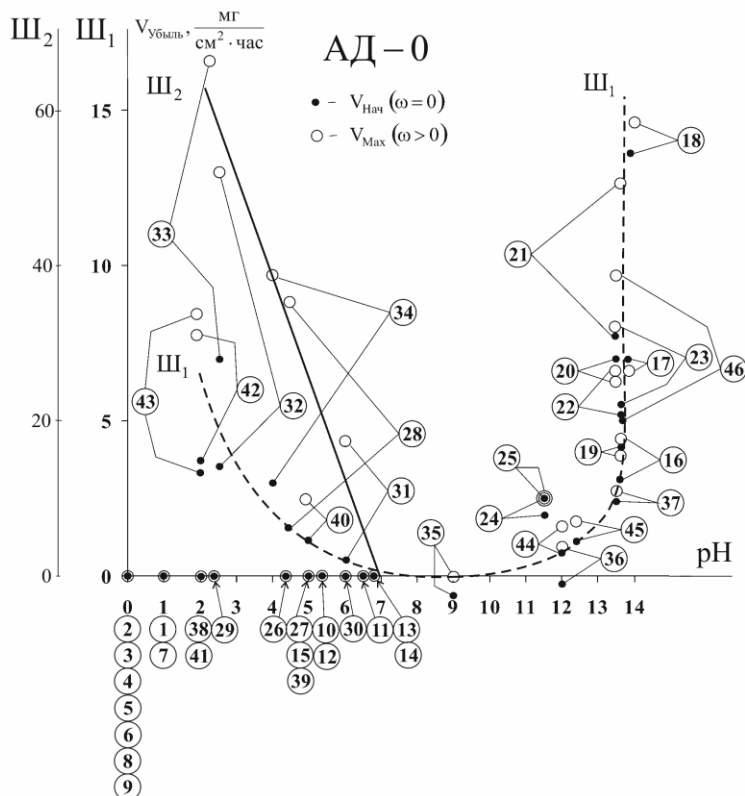


Рисунок 1 – Зависимости V – pH для АД–0 при перемешивании – $\circ$ и без – $\bullet$ для состава раствора (моль/л): 1 – 0,1 H_2SO_4 ; 2 – 1 H_2SO_4 ; 3 – 3 H_2SO_4 ; 4 – 1 H_2SO_4 , 0,05 NaCl ; 5 – 1 H_2SO_4 , 0,5 NaCl ; 6 – 1 H_2SO_4 , 0,5 Na_2SO_4 ; 7 – 0,1 HCl ; 8 – 1 HCl ; 9 – 3 HCl ; 10 – 2 NaAc , 0,341 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$; 11 – 0,025 NaCl , 2 NaAc ; 12 – 0,025 NaCl , 2 NaAc , 0,341 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$; 13 – 0,025 NaCl , 0,05 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 NaAc ; 14 – 0,025 NaCl , 0,005 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 NaAc , 0,341 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$; 15 – 0,005 NaCl , 0,005 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 NaAc , 0,341 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$; 16 – 0,3 NaOH ; 17 – 1 NaOH ; 18 – 3 NaOH ; 19 – 2 NaAc , 1 NaOH ; 20 – 0,025 NaCl , 1 NaOH ; 21 – 0,025 NaCl , 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 NaOH ; 22 – 1 NaOH , 0,03 Al_2O_3 ; 23 – 1 NaOH , 0,0072 Ta_2O_5 ; 24 – 1 NaOH , 8,4 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 25 – 0,1 NaCl , 1 NaOH , 8,4 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 26 – 0,05 CuSO_4 ; 27 – 0,1 CuSO_4 ; 28 – 0,05 NaCl , 0,05 CuSO_4 ; 29 – 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 CuSO_4 ; 30 – 0,05 CuSO_4 , 8,4 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 31 – 0,05 NaCl , 0,05 CuSO_4 , 8,4 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 32 – 0,05 NaCl , 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 CuSO_4 ; 33 – 0,05 NaCl , 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 CuSO_4 , 0,0072 Ta_2O_5 ; 34 – 0,05 NaCl , 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 CuSO_4 , 8,4 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 35 – 0,05 CuSO_4 , 0,3 NH_4OH ; 36 – 0,05 CuSO_4 , 0,6 NH_4OH ; 37 – 0,3 NaOH , 0,05 CuSO_4 , 0,6 NH_4OH ; 38 – 0,255 H_2SO_4 , 0,05 CuSO_4 ; 39 – 0,05 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 40 – 0,05 NaCl , 0,05 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 41 – 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 42 – 0,05 NaCl , 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 43 – 0,05 NaCl , 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,0072 Ta_2O_5 , 0,05 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 44 – 0,3 NH_4OH ; 45 – 0,6 NH_4OH ; 46 – 0,3 NaOH , 0,3 NH_4OH . Температура, $^\circ\text{C}$: $25 \pm 0,5$.

В системе контактного обмена ($\text{Ox} - \text{Cu}^{2+} -$, $\text{L} - \text{Cl}'$) в перемешиваемых растворах при 18°C появляется максимум, а затем – спад и последующая стабилизация ($V_{\text{Al}} - \tau$) – зависимости, а с повышением $[\text{Ox}]$ – выход на максимум V_{Al} с предварительным плато. В перемешиваемых растворах, при обеих температурах (14 и 18°C) наблюдается max на ($V_{\text{Al}} - \tau$) – кривых (в области $\tau = 5 - 12$ мин) с последующим плавным спадом на кинетических зависимостях. Предложено объяснение факта наличия максимумов на ($V_{\text{Al}} - \tau$) – кривых и последующего спада V_{Al} для случая гидродинамического режима для кислых и щелочных сред.

Установленный факт независимости спада V_{Al} от степени выработки Ox позволяет предположить, что в гидродинамическом режиме, по-видимому, окисление металла происходит по комбинированному механизму, в котором анионы Cl^- задействованы в активационно-окислительном процессе – с участием Cu^{2+} – ионов.

В результате выполнения экспериментальных исследований установлен достаточно сложный характер кинетических зависимостей процесса растворения Al в растворах с различными окислителями и лигандами, в условиях изменения технологических параметров процесса. Показано, что особенности кинетических зависимостей растворения Al в различных средах в зависимости от времени опыта, температуры и использования гидродинамического режима ($V_{\text{Al}} - \tau$, $V_{\text{Al}} - t$, $V_{\text{Al}} - \omega$) связаны с образованием межфазных слоев различной физико-химической природы, их последующим упрочнением или частичным или полным разрушением.

Установлено, что эти процессы во времени могут протекать периодически и полностью определяются условиями гидродинамического массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грицан Д.Н. Влияние природы аниона и рН на контактный обмен в системе алюминиевый сплав-соль свинца (II) / Д.Н. Грицан, В.Д. Калугин, Н.С. Опалева, Е.Б. Переверзева // Вестник Харьк. гос. ун-та. – № 242. – Харьков. – 1983. – С. 18 – 23.
2. 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.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Огнеупорные разделительные покрытия, применяемые при кокильном литье в металлургии, предназначены для предохранения рабочей поверхности формы от резкого повышения ее температуры при заливке металла, оплавления и схватывания с металлом отливки, предохранения от эрозионного и коррозионного разрушения формы. От составов и толщины используемых антипригарных разделительных покрытий во многом зависит качество, геометрическая точность и чистота поверхности литых заготовок.

Применяемые в настоящее время антипригарные покрытия обычно представляют собой водные суспензии различного состава, наносимые на поверхность нагретого кокиля через пульверизатор. После испарения воды огнеупорная составляющая равномерно распределяется по поверхности кокиля, обеспечивая необходимые функциональные свойства покрытия. С каждым годом потребность в антипригарных разделительных покрытиях увеличивается, что обуславливает актуальность исследований по разработке их новых составов на основе доступных связующих и наполнителей из отечественного минерального сырья. Важной критериальной основой для создания эффективных разделительных покрытий является установление зависимости их антикоррозионных свойств от составов.

Целью работы было изучение влияния природы минеральных наполнителей к металлофосфатному связующему на защитные свойства формируемых разделительных покрытий на стальных кокилях, предназначенных для литья различных фасонных изделий из алюминия и его сплавов. В качестве наполнителя для антипригарного покрытия использовали отечественные изверженные горные породы, а именно базальт и гранитоидные отсеvy.

С использованием комплекса электрохимических методов установлено, что применение разработанных разделительных покрытий приводит к снижению скорости коррозии стальной подложки в $\approx 10\text{--}100$ раз, при этом защитный эффект достигает до 99 % у покрытий, содержащих в качестве наполнителей гранитоидные и базальтовые породы. Показано, что на коррозионную устойчивость стали влияют как вид наполнителя, так и способ приготовления и

нанесения суспензии, что объясняется структурно-морфологическими и адгезионными особенностями формируемых разделительных покрытий.

Таким образом, доступность исходных компонентов, высокое качество и антикоррозионные свойства делают огнеупорные разделительные покрытия на основе металлофосфатного связующего и наполнителей из отечественных магматических пород приемлемыми для использования в литейном производстве.

Ю. А. Егорова, И.М. Жарский, А.А. Черник
Белорусский государственный технологический университет, Минск

ПОВЕРХНОСТЬ АНОДНО-ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Нанопористый анодный оксид алюминия широко применяется в опто-, микро- и нанoeлектронике, устройствах хранения энергии, биомедицинских приборах, фотокатализе, машиностроении и декоративных целях [1, 2].

В качестве электролита анодирования использовали раствор щавелевой кислоты. Для управления структурно-геометрическими параметрами образующегося оксида алюминия в электролит анодирования вводили поверхностно-активные вещества различных классов и концентраций.

Структура поверхности анодированного оксида алюминия представлена на рисунке 1.

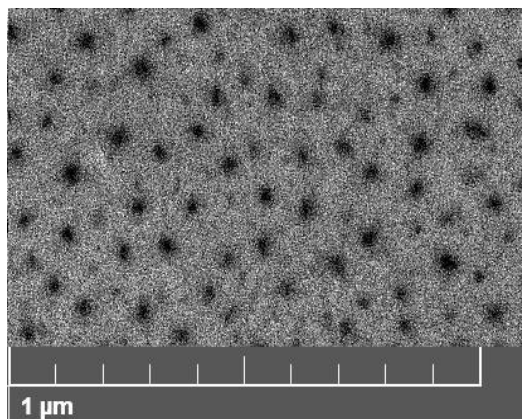


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности оксида алюминия

Поверхность оксида алюминия, полученного при добавлении различных классов ПАВ, представляет собой наноразмерную ячеисто-пористую структуру. Варьируя классами и типами поверхностно-активных веществ, а также их концентрациями, можно управлять параметрами пористой структуры в зависимости от условий формирования.

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.

ПРЕИМУЩЕСТВА И ПРОБЛЕМЫ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ОЛОВА ИЗ ГЛИКОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Покрытия на основе легкоплавких сплавов (ат.%) Au₇₁Sn₂₉, Sn_{98,7}Cu_{1,3}, Sn₃₉Bi₆₁ эвтектического состава применяют в процессах сборки изделий электронной техники, финишной обработки печатных плат. Для этих же целей востребованы покрытия Ni₃₅Sn₆₅, отличающиеся высокой коррозионной стойкостью. Электроосаждение из водных растворов сплавов олова с Au, Cu, Bi указанных выше составов затруднительно из-за большой разницы значений стандартных электродных потенциалов олова и второго электроположительного металла, восстанавливающегося преимущественно. В сплавах Ni–Sn, наоборот, обычно доминирует олово, поскольку имеет больший электродный потенциал. Еще одна причина трудностей осаждения сплавов с заданным содержанием олова – непостоянство состава растворов, обусловленное: а) проявлением Sn(II) способности восстанавливать Au(I, III) и Cu(I, II), б) гидролизом Sn(II и IV), в) выделением на катоде водорода и ростом рН электролита. Адсорбция продуктов гидролиза и неполного восстановления приводит к пассивации катода.

Для подавления гидролиза Sn(II и IV), выделения водорода и изменения соотношения электродных потенциалов Sn и второго восстанавливаемого металла авторами данной работы предложены этилен- и пропиленгликолевые (EG, PG) электролиты для осаждения сплавов Au–Sn [1, 2], Bi–Sn [3], Cu–Sn и Ni–Sn с требуемым для пайки составом. В данной работе обобщены сведения об особенностях электроосаждения олова совместно с золотом, медью, висмутом или никелем из гликолевых электролитов; раскрыто влияние процессов специфической сольватации в растворах на состав сплавов и механизм их формирования. Сопоставление химического и фазового состава покрытий, скорости их роста, выхода металлов по току (ВТ), процессов на электродах и в объеме растворов, позволило выявить преимущества и недостатки EG и PG электролитов.

Составы электролитов, режимы осаждения сплавов и состав покрытий приведены в таблице. В электролиты для осаждения

сплавов Au–Sn, Sn–Cu и Bi–Sn олово введено в составе $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, поскольку Sn(II) восстанавливает Au(I, III) и Cu(II) в объеме растворов, а при электровосстановлении Sn(II) совместно с Bi(III) образуются дендриты. Отметим, что небольшое количество воды до 6–7 масс. % попадает в гликолевые электролиты при растворении кристаллогидратов и добавлении $\text{HCl}_{\text{конц}}$ до pH 1–3. Из полностью безводных растворов металлы не осаждаются.

Таблица 1 – Составы и условия эксплуатации гликолевых электролитов для осаждения сплавов, в максимальной мере соответствующих наиболее востребованному Au₇₁Sn₂₉, Sn_{98,7}Cu_{1,3}, Sn₃₉Bi₆₁, Ni₃₅Sn₆₅

Состав электролита	C, моль/л	j , мА/см ² , анод	Ско- рость, мкм/ч	ВТ, %	Доля олова в сплаве, ат%	Фазовый состав сплава
Сплав Au–Sn, T = 35–40 °C						
KAu(CN) ₄	0,05	5, Pt	1,8	40–55	31–39	Au ₅ Sn, AuSn
SnCl ₄ ·5H ₂ O	1,4					
Сплав Sn–Cu, T = 18–20 °C						
CuCl ₂ ·2H ₂ O	0,05	1–2, Cu, бронза	1–2	70–80	83–86	Cu ₆ Sn ₅ , Cu ₁₀ Sn ₃ , β-Sn, Cu
Na ₂ ЭДТА	0,12					
SnCl ₄ ·5H ₂ O	0,25					
H ₃ BO ₃	0,3					
HCl _{конц}	до pH 3					
Сплав Sn–Bi, T = 18–20 °C						
SnCl ₄ ·5H ₂ O	0,14–0,57	14–16, Pt	10	30– 40	6	β-Sn, Bi
BiC ₆ H ₅ O ₇	0,01–0,03					
H ₃ BO ₃	0,08					
HCl _{конц}	до pH 1					
Сплав Ni–Sn, T = 60 °C						
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0,42	3, Ni	5	65	63–66	Ni ₃ Sn ₄ , NiSn
SnCl ₂ ·2H ₂ O	0,09					
HCl _{конц}	до pH 1–2					

Мелкозернистые плотные покрытия Au–Sn, близкие по составу к эвтектике (31–39 ат.% Sn, фазы AuSn, Au₅Sn), осаждаются со скоростью 1,8 мкм/ч при плотности тока (j) 5 мА/см² с ВТ 40–55 %. Качественные покрытия Cu–Sn, содержащие до 86 ат.% олова в составе фаз Cu₆Sn₅, Cu₁₀Sn₃ и β-Sn растут в присутствии в электролите борной кислоты со скоростью 2,7 мкм/ч при $j = 2$ мА/см², ВТ 70–80 %.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в EG и PG растворах Sn(IV) находится в составе комплексных соединений $\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ [1], а состав комплексных ионов $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ и $\text{Cu}(\text{ЭДТА})^{2-}$ неизменен. Анализ процессов восстановления металлов из комплексных ионов, введенных в раствор или образующихся в нем,

помог выявить механизм электроосаждения сплавов из гликолевых электролитов. При наложении разности потенциалов положительно заряженные ионы $\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ диффундируют к катоду, образуя пару катион–анион с $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ и $\text{Cu}(\text{ЭДТА})^{2-}$. В отсутствие ионов $\text{SnCl}_2\text{G}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ золото и медь осаждаются крайне медленно, в то время как образование ассоциатов катионов с анионами $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ и $\text{Cu}(\text{ЭДТА})^{2-}$, обеспечивает одновременный разряд $\text{Sn}(\text{IV})$ и $\text{Au}(\text{III})$ или $\text{Cu}(\text{II})$ и формирование интерметаллидов.

Данные циклической вольтамперометрии (ЦВА) подтверждают такой механизм совместного восстановления металлов, на что указывает факт деполяризации восстановления $\text{Au}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ при наличии в электролитах комплексных катионов $\text{Sn}(\text{IV})$. Методом ЦВА установлено, что электровосстановление $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{Au}(\text{III})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ двухстадийно, что обуславливает невысокие значения ВТ (таблица). При хранении более полугода или эксплуатации в течение нескольких десятков часов гликолевые электролиты мутнеют, а концентрация $\text{Sn}(\text{IV})$ в них убывает больше, чем расходуется на осаждение покрытий. Это свидетельствует о медленном гидролизе $\text{Sn}(\text{IV})$.

В электролитах для получения сплава Cu-Sn на медных анодах, в отличие от платиновых, медленно накапливается налет CuCl (определено методом РФА). Данный факт свидетельствует о том, что при анодном растворении меди в раствор переходят ионы $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{I})$, связывающиеся с хлорид-ионами. Использование медных анодов нецелесообразно также вследствие избыточного накопления ионов меди(II) в растворе.

Максимальная доля олова, соосажденного из гликолевых электролитов с висмутом, составляет 6 ат.%. ВТ достигает 30–40 % при $j = 14\text{--}16 \text{ мА/см}^2$, при этом скорость осаждения $\sim 10 \text{ мкм/ч}$. Методом ИК спектроскопии установлено, что при растворении $\text{BiC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в гликоле изменяется система водородных связей гликоля, но сольватации ионов $\text{Bi}(\text{III})$ с образованием комплексных соединений с молекулами гликолей не происходит. Доминирование висмута в сплаве обусловлено соотношением стандартных электродных потенциалов: $E^\circ(\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0) = 0,51 \text{ В}$ и $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^0) = 0,01 \text{ В}$. Методом ЦВА показано, что совместном восстановлении $\text{Sn}(\text{IV})$ и $\text{Bi}(\text{III})$ имеет место эффект деполяризации по отношению к восстановлению $\text{Bi}(\text{III})$ и сверхполяризации по отношению к восстановлению $\text{Sn}(\text{IV})$. Необходимо отметить, что в бинарной системе висмут–олово отсутствуют интерметаллиды, образование которых могло бы облегчить восстановление $\text{Sn}(\text{IV})$. Невысокий ВТ обусловлен

двухступенчатым восстановлением олова и затратами электричества на небольшой разогрев раствора.

Электроосаждение покрытий олово–никель проводили из EG электролита, используя соединения Sn(II), поскольку они не восстанавливают Ni(II) в объеме раствора. Из раствора, состав которого приведен в таблице, получены покрытия с содержанием олова 63–66 ат. % и доминирующей фазой Ni_3Sn_4 , а также метастабильным интерметаллидом NiSn, что характерно для осаждения сплава Ni–Sn из водных электролитов. При $j = 3 \text{ мА/см}^2$ скорость роста покрытий – 5 мкм/ч, а ВТ = 65 %. Необходимое для регулирования доли металлов в сплаве комплексобразование в EG электролите достигнуто за счет сольватации, так как Ni(II) и Sn(II) образуют комплексные соединения с гликолем состава $\text{Me}(\text{EG})_n\text{Cl}_2$ [4].

Для отдельного контроля содержания олова в степенях окисления +2 и +4 в EG электролите разработана методика иодатометрического определения концентрации Sn(II) и суммарного содержания Sn(II) и Sn(IV), включающая стадию восстановления Sn(IV) алюминием и анализ электролита до и после восстановления. Определено, что уменьшение концентрации Sn(II) в электролите в процессе осаждения сплава превосходит количество олова, осажденного в покрытия. Так, в течение 3 ч электролиза содержание олова(II) может понизиться на 27 %, в основном за счет окисления до Sn(IV), и лишь несколько процентов олова расходуется на осаждение покрытий. Следовательно, на аноде происходит окисление Sn(II). Накопление Sn(IV) в EG электролите и его двухступенчатое восстановление, возможно, являются причиной недостаточно большого ВТ, а также осаждения покрытий с характерным подгаром после 3 недель эксплуатации электролита. Данные свидетельствуют о необходимости введения в электролит добавок, замедляющих окисление Sn(II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева Т.Н., Мальтанова А.М., Врублевская О.Н. Сплавообразование при совместном электрохимическом осаждении золота и олова из этиленгликолевого и водного электролитов // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90, № 5. С. 800–807.
2. Maltanova H.M., Vorobyova T.N., Vrublevskaya O.N. Electrodeposition of tin coatings from ethylene glycol and propylene glycol electrolytes // Surf. Coat. Technol. 2014. Vol. 254. P. 388–397.
3. Врублевская О.Н., Воробьева Т. Н., Филюта Л.И. Осаждение покрытий висмут–олово из гликолевых электролитов // Свиридовские чтения : сб. ст. 2018. Вып. 14. С. 9–18.

4. Knetsch D., Groeneveld W.L. Alcohols as Ligands. III. Complexes of ethylene glycol with some divalent metal halides // Inorg. Chem. Acta. 1973. Vol. 7, № 1. P. 81–87.

УДК 541.13.544.65

В.А. Меджидзаде, С.Ф. Джафарова, С.П. Мамедова,
С.Д. Дадашова, Алиев А.Ш.

Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Нагиева НАН Азербайджана
vuska_80@mail.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ

Как известно, халькогениды металлов обладают многими ценными полупроводниковыми, фоточувствительными, люминесцентными, термоэлектрическими и др. свойствами и применяются во многих областях современной техники. Наряду с этим халькогениды переходных металлов являются чрезвычайно интересными и практически важными классами неорганических соединений. Повышенный интерес исследователей к этим материалам обусловлены, прежде всего их замечательными структурными, физическими и химическими свойствами, которые могут быть применены во многих областях современной промышленности и электротехники в качестве высокоэффективных катализаторов, антифрикционных материалов, фотоэлектродов для фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии и т.д.

К таким материалам можно отнести сульфиды и селениды сурьмы, висмута, молибдена, железа, кадмия и т.д. [1-2].

Целью нашего исследования является получение полупроводниковых материалов для применения в солнечных преобразователях в качестве фотоэлектрода. Получение таких материалов в виде тонких пленок более перспективно, так как тонкопленочная технология очень выгодна для снижения себестоимости при массовом производстве.

Для преобразования солнечной энергии в электрическую в широком диапазоне спектра мы электрохимическим способом получили и исследовали тонкие полупроводниковые пленки CdSe, CdS, Sb₂Se₃, MoS₂, Bi₂Se₃ и др. [3-5].

Тонкие пленки получены из сульфитных, тиосульфитных, тартратных и цитратных электролитов. Снятием

потенциодинамических поляризационных кривых определены потенциалы совместного электроосаждения халькогенов с металлами.

Исследования кинетики и механизма электровосстановления металлов и халькогенов по отдельности позволили выявить природу поляризации и некоторые закономерности процесса. Установлено, что в начальных стадиях электроосаждения восстанавливаются ионы халькогенов до халькогена, далее при смещении потенциала в катодную сторону происходит глубокое восстановление их. Результаты исследований показали, что совместное электроосаждение металла с халькогеном происходит в том случае, когда потенциал осаждения металла близок или равен потенциалу глубокого восстановления халькогена. В случае, когда при совместном электроосаждении потенциалы глубокого электровосстановления халькогенов сильно отличаются от потенциала электровосстановления ионов металлов халькогениды металлов получают не стехиометрического состава. Термическая обработка таких пленок в инертной среде позволяет получить пленки стехиометрического состава.

Кроме этого, изучено также влияние различных факторов (температуры, плотности тока, концентрация исходных компонентов и т.д.) на совместное электроосаждение халькогенов с металлами. Гальваностатическими и потенциостатическими методами получены образцы халькогенидных тонких пленок на Pt, Ni и ИТО подложки. Толщина пленок составила 2-6 мкм.

При исследовании физико-химических свойств определены тип проводимости, температурная зависимость электропроводности, вольтамперная характеристика, спектральная зависимость фототока, вычислена ширина запрещенной зоны и некоторые полупроводниковые константы полученных тонких пленок. Наряду с этим, исследованы также фотоэлектрохимические и фотокаталитические свойства полученных халькогенидных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Faiazul Haque, Naveen Kumar Elumalai, Matthew Wright, Md Arafat Mahmud, Dian Wang, Mushfika Baishakhi Upama, Cheng Xu, Ashraf Uddin. Annealing Induced Microstructure Engineering of Antimony Tri-selenide Thin Films. Materials Research Bulletin. 2018, V. 99, p. 232-238

2. Demidenko I.V., Ishimov V.M. Electrodeposition of thin cadmium sulfide films from Na₂SO₃-based electrolyte. Russian Journal of Applied Chemistry, 2017, V. 90, Issue 8, p. 1225–1229.

3. Eminov Sh.O., Tagiyev D.B., Aliyev A.Sh., Soltanova N.Sh. et.al Photo and electrical peculiarities of the nanostructured glass/ITO/AAO and glass/ITO/CdS systems. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, V. 27, Issue 9, pp. 9853–9860.

4. Aliyev A.Sh. Elrouby M., Cafarova S.F. Electrochemical synthesis of molybdenum sulfide semiconductor. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, V. 32, p. 31-39.

5. Majidzade V.A. The effect of various factors on the composition of electrolytic thin films Sb-Se. Chemical Problems, 2018, V. 16, issue 3, p. 331-336.

S. Karpushenkov¹, M. Serdechnova², L. Karpushenkava¹, M. Sarykevich³, M.G.S. Ferreira³, T. Hack⁴, M.H. Luzviuk⁵, I. Zobkalo⁵, C. Blawert², M. Zheludkevich^{2,6}

¹Belarusian State University, Faculty of Chemistry, 4, Nezavisimosti avenue, 220030, Minsk, Belarus

²Magnesium Innovation Center, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Max-Planck-Straße 1, 21502 Geesthacht, Germany

³Department of Materials and Ceramic Engineering/CICECO - Aveiro Institute of Materials, University of Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

Airbus Group Innovations, 81663 Munich, Germany

⁵B. P. Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute, NRC Kurchatov Institute, Orlova Roshcha 1, 188300 Gatchina, Russia

⁶Institute for Materials Science, Faculty of Engineering, University of Kiel, Kaiserstrasse 2, 24143 Kiel, Germany

PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION OF PSA PRE-ANODIZED AA2024 ALLOY

The method of plasma electrolytic oxidation (PEO) allows the formation of wear and corrosion resistant coatings with good adhesion to the alloy surface [1]. However, there is a need for PEO processing not only on the bare alloy surface but also with the pre-applied anodic layers [2]. This study combines various conditions of PEO-treatment of AA2024 aluminum alloy with preliminary formed phosphoric-sulfuric acid (PSA) anodized layer. Three different voltages (350, 400, and 450 V) and three different times (5, 15, and 30 min) were considered during PEO processing.

The microstructure, morphology, and composition of formed PEO coatings were investigated using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and glow-discharge optical emission spectroscopy

(GDOES). The wear tests were performed with an oscillating ball-on-disc tribometer.

It was found, that under constant current treatment conditions, the PSA layer survived the applied voltage of 350 V, whilst 400 V resulted in an intermediate stage; and under 450 V, the PSA layer was fully converted to PEO already after 5 min of the PEO treatment. A comparison with PEO formation on the bare material revealed that during the “sparking” mode (400 V) of PEO formation, the PEO coatings, formed on PSA treated AA2024, were more wear resistant in comparison with the same PEO coatings on bare AA2024.

REFERENCE

1. A. Yerokhin, et al. / Surf. Coat. Technol., 122 (1999) 73–93.
2. M. Serdechnova, et al. / Materials, 11 (2018) 2428.

УДК 541.13.544.65

У.М. Курбанова,
Р.Г. Гусейнова

Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Нагиева НАН Азербайджана
uqurbanova92@gmail.com

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК НИКЕЛЯ С МОЛИБДЕНОМ

Сплавы на основе Ni наиболее используемые катоды для электролиза щелочных вод благодаря относительно высокой каталитической активности Ni и синергизма в каталитическом поведении различных компонентов в металлическом сплаве. Сплавы никеля с молибденом были синтезированы различными методами [1-4].

Материалы на основе никеля и молибдена привлекают все больше внимания благодаря их активности для HER и достаточной коррозионной стойкости в щелочных растворах при незначительной стоимости [1,5]. Синтез новых наноструктурных материалов очень важен для применения их в области водородной энергетики. Метод электрохимического осаждения позволяет получить новые наноразмерные структуры с заранее заданными свойствами. Электроосаждение является рентабельным, удобным и интенсивным методом получения нанокристаллических материалов с превосходной степенью воспроизводимости, состав которых легко регулируется изменением концентрации компонентов в электролите и условий электролиза [6,7].

В данной работе приводятся данные, об электрохимическом синтезе тонких пленок Ni-Mo из щелочных и щелочно-цитратных электролитов. Снятием поляризационных кривых определены кинетика и механизм совместного осаждения никеля с молибденом из обоих электролитов. Определена область потенциалов, при которых происходит совместное осаждение компонентов сплава, изучено влияние температуры, развертки потенциала, состава электролита на процесс осаждения. Установлен оптимальный состав электролита и режим электролиза, при которых были синтезированы тонкие пленки Ni-Mo, обладающие электрокаталитическими свойствами. Электролиз проводили в непрерывном и прерывистом режиме. Тонкие пленки Ni-Mo, полученные из щелочного электролита обладали большей каталитической активностью в нейтральной среде, чем пленки синтезированные из щелочно-цитратного электролита. Их электрокаталитическая активность на 2 порядка превосходила каталитическую активность платины. В щелочной среде эти пленки проявляли каталитическую активность в качестве анода.

Анализом СЭМ установлено, что содержание молибдена в сплавах в зависимости от состава электролита и условий электролиза колеблется в интервале 7÷65% мас. Состав осажденных Ni-Mo пленок сильно зависит от концентрации Мо в электролите и плотности тока и в меньшей степени от концентрации никеля. Толщина пленок составила 2-3 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krstajić N.V., Jović V.D., Gajić - Krstajić Lj., Jović B.M., Antozzi A.L., Martelli G.N./ Int. J. of Hydrogen Energy. V. 33. Issue 14. 2008. TMS07: Symposium on Materials in Clean Power Systems. p.3676–3687.
2. González-Buch C., Herraiz-Cardona I., Ortega E.M., García-Antón J., Pérez- Herranz V.// Chemical Engineering Transactions. 2013. vol. 32. p. 865-870.
3. A.Sh.Aliyev., R.G.Guseynova., U.M.Gurbanova., D.M.Babanly., V.N.Fateev., J.V.Pushkareva., D.B.Tagiyev.// Chemical Problems. 2018 № 3(16). p. 283-306.
4. Birry L., Lasia A.// J. of Appl. Electrochem. 2004. Vol. 34. Issue 7. P. 735-749.
5. Fernández-Valverde SM., Ordoñez-Regil E., Cabañas-Moreno G., Solorza-Feria O.// J. Mex. Chem. Soc. 2010. 54(3). P. 169-174
6. Baeck SH, Jaramillo TF, Brandli C, McFarland EW.// J. Comb. Chem 2002; 4:563-568.

7. Arul Raj I, Venkatesan V K. //Int. J. Hydrogen Energy 1988; 13 (4): 215-223.

А.П. Мухачев¹, В.Г. Нефедов²,
Е.А. Харитонова³, МикитаК³

¹Центр химических технологий АИНУ, Каменское,

²Днепропетровский Государственный химико-технологический университет, Днепр,

³Днепропетровский государственный технический университет, Каменское
eah@ukr.net

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОЛИЗА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Развитие атомной энергетики в 60-х годах XX века потребовало создание промышленного производства циркония, пригодного для получения сплавов и изделий для активной зоны ядерных реакторов. Свойства циркония ядерной чистоты определили области его применения в атомной энергетике. Изделия из сплавов циркония с ниобием: трубы, лист, проволока должны выдерживать весь срок эксплуатации ядерного топлива на АЭС, достигающий 4 года. Чистота циркония определяет его нейтронно-физические свойства изделий, подвергающихся нейтронному облучению в активной зоне реактора. Основным требованием к любому методу получения циркония из его солей является сохранение чистоты металла по содержанию газовых примесей, особенно кислорода и азота. Первым процессом получения циркония для производства изделий был электролиз хлоридно-фторидного электролита K_2ZrF_6-KCl в открытом электролизере, с последующим иодидным рафинированием окисленного порошка. Технология производства электролитического порошка циркония требуемого качества и конкурентной себестоимости включала в себя три основных процесса:

- электролиз циркониевых солей высокой степени чистоты из хлоридно-фторидного электролита при температуре 750-800°C;
- переработка катодного продукта, содержащего до 30% порошка, соли закристаллизованного электролита и примесь углерода с получением порошка ядерной чистоты;
- санитарная очистка анодных, хлорсодержащих газов до ПДК по содержанию хлора.

Процесс электролиза из электролита состава K_2ZrF_6-KCl позволял получать цирконий ядерной чистоты, однако имел ряд существенных недостатков, влияющих на экономическую и

экологическую эффективность производства. Так, выход по току не превышал 55%, что ограничивало производительность электролизеров, при переработке катодного продукта образовывались хлоридсодержащие промышленные стоки, требующие захоронения, извлечение порошка циркония не превышало 80%. В процессе электролиза разрушались графитовые аноды и образовывались анодные газы, содержащие хлор и фреоны. Их переработка приводила к появлению хлоридных стоков, также требующих захоронения.

Разработка промышленных гарниссажных электролизеров на 10 и 20кА исключило окисление циркония и позволило получить порошок, с хорошими механическими и коррозионными свойствами. Создание циркониевой промышленности на базе электролиза фторцирконата калия, полученного методами спекания циркона с K_2SiF_6 и дробной кристаллизации K_2ZrF_6 и K_2HfF_6 позволило начать развитие атомной энергетики в СССР. Качество электролитического порошка циркония не уступало качеству магниетермической губки циркония, получаемой методом Кролла [1].

Создание второй промышленной базы по производству циркония в Украине позволило разработать более прогрессивную безхлоридную технологию вскрытия циркона в расплавах щелочи и соды, уникальную экстракционную технологию разделения Zr и Hf на центробежных экстракторах с получением солей ядерной чистоты ZrF_4 и HfF_4 . Электролиз этих солей позволил существенно повысить качество порошков Zr и Hf, улучшить технико-экономические показатели производства Zr.

Для изучения эффективности процесса электролиза использовались электролиты K_2ZrF_6 -KCl, K_2ZrF_6 -KCl-KJ, ZrF_4 -KCl. В ходе электролиза концентрация компонентов стабилизировалась на уровне:

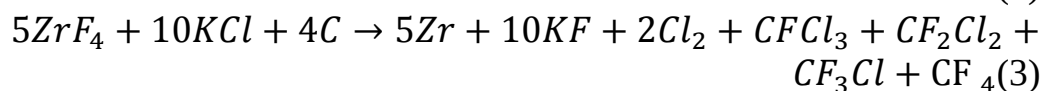
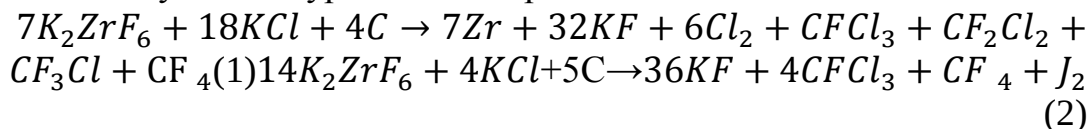
- по цирконию – 5-6%; KF – 62-66%; KCl – 20%;

KJ вводился в электролит с концентрацией min 0,05%. В ходе экспериментов определялись: качество порошка, выход по току, кол-во и состав анодных газов, стойкость анодов.

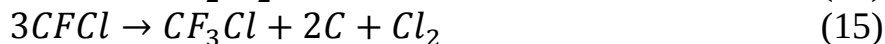
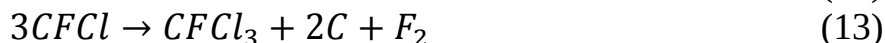
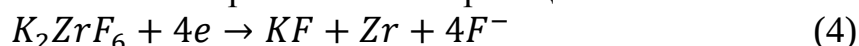
В качестве катода использовалась сталь X18H10T, в качестве анодов- графит марки ЭГ-О. Температура поддерживалась на уровне 750-800°C.

В ходе процесса электролиза смеси K_2ZrF_6 -KCl повышался уровень электролита, что требовало его слива и переработки [2], операций, повышающих эксплуатационные затраты и увеличивающих себестоимость порошка.

Процесс электролитического получения циркония можно описать следующими уравнениями реакций:



При этом на катоде осаждаются Zr и K, на аноде выделяются хлор, фтор и фреоны [2]. В ходе электролиза на аноде протекают следующие химические и электрохимические реакции:



Электродные процессы определяют выход по току, удельный расход электроэнергии, который составляет 76кВт·час/1кг порошка в первом электролите. При использовании электролита ZrF_4 -KCl выход по току увеличивался до 78%, а расход электроэнергии снижался до 40кВт·час/порошка. Ввод KJ в электролит также повышал выход по току на 6% и снижал удельный расход электроэнергии на 30%. Применение ZrF_4 вместо K_2ZrF_6 приводило к росту концентрации циркония в электролите до 6,0%, что увеличивало производительность процесса электролиза и снижало концентрацию KF в электролите на 10%, предупреждало накопление и слив электролита. Разрушение анода при этом замедлялось, и его стойкость увеличилась с 55 до 75 суток. Это существенно улучшало технико-экономические показатели процесса электролиза, снижало себестоимость продукции.

Наибольшее выделение хлора, 0,6т на 1т порошка, происходило в электролите K_2ZrF_6 -KCl. В результате добавки йода преимущественно образовывались фреоны 13 и 14 (CF_3Cl и CF_4), и снижалось выделение молекулярного хлора, что позволило упростить

и удешевить переработку анодного газа. Выделение фтора на аноде приводило к его взаимодействию с углеродом и разрушению анодов, что определяло срок непрерывной работы электролизера. При вторичном образовании углерода по реакциям (13)-(16) его содержание в электролите увеличивалось до 1% масс и образующийся порошок захватывался катодным продуктом. Углерод является критической примесью и его содержание в цирконии ограничивается 0,02%, поэтому предусматривалась операция отмывки циркониевого порошка от углерода.

Качество порошка циркония, полученного из фтористых солей украинского производства, полностью соответствовало требованиям стандарта ASTM B-3784. Использование порошка Zr с содержанием гафния менее 0,005% в производстве изделий для активной зоны реакторов будет способствовать повышению срока эксплуатации ядерного топлива с 4 до 5 лет и повышению глубины выгорания ядерного топлива с 50 до 60,0 МВт/кг·сут и более, что существенно улучшит экономику АЭС.

Выводы

1. Процесс электролиза циркония в герметичном электролизере обеспечивает необходимое для ядерной энергетики качество металла, которое соответствует требованиям стандарта ASTM для магниетермической губки.
2. Наилучшие технико-экономические показатели процесса электролиза обеспечивает электролит на основе ZrF_4 .
3. Применение добавки KJ в количестве 0,05% улучшает технологические показатели процесса, предотвращает разряд хлористого калия, слив электролита, образование хлора.
4. В процессе электролиза происходит попутное выделение хлора и фреонов, что требует их утилизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миллер Г.Л. Цирконий /Г.Л. Миллер. Москва: Издательство иностранной литературы. 1955. - с.392
2. А.И. Дунаев, В.Н. Безумов, А.К. Шиков и др./ Повышение эффективности электролитического процесса получения циркония// Цветные металлы. - 2011. - №3. - С. 47-50 .
3. Бакланов В. П., Безумов В. Н., Матюшкин Н. А., Дунаев А. И. Расчет теплового баланса для процесса электролиза в герметичных гарнисажных электролизерах/Цветная металлургия. 2003. № 7. С. 18–27.

Б.И. Байрачный, проф., д-р техн. наук,
Ю.А. Желавская, канд. техн. наук,
А.И. Пилипенко, доцент, канд. техн. наук,
Н.А. Руденко, аспирант, Н.А. Забияка, аспирант
НТУ"ХПИ", Харьков

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ЩЕЛОЧНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

В последнее десятилетие в таких странах, как Канада, США, Россия, Норвегия разработана концепция алюмоводородной энергетики, которая предусматривает использование алюминия и его сплавов для получения водорода. Предложенный метод имеет ряд преимуществ, например, в возможности получения водорода непосредственно на месте потребления, что исключает его транспортировку [1–4].

Использование сплавов алюминия для получения водорода уменьшает его себестоимость по сравнению с щелочным электролизом в 2–3 раза, что в некоторых случаях обуславливает его себестоимость на уровне природного газа. Получение водорода путем растворения алюминиевых сплавов в щелочных и щелочно-хлоридных растворах в ячейках с небольшой производительностью (0,5–1 м³/ч) не требует сложных технологических схем, материало- и энергоемкого обеспечения, имеет высокий уровень экологической безопасности, позволяет эффективно решить проблему утилизации вторичного алюминия [5].

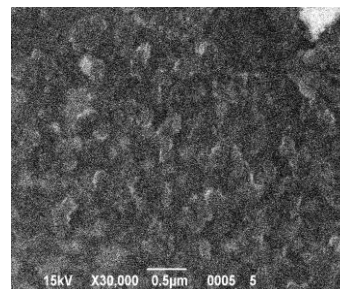
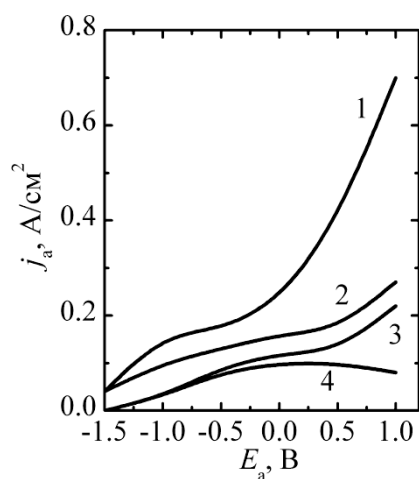
В работе исследованы химическое и электрохимическое растворение сплавов алюминия в электролитах, состав которых приведен в табл. 1. Рабочие электроды изготавливали из шлифованных пластин сплава с рабочей площадью 1–4 см². Поляризационные зависимости получали, используя потенциостат Р-45Х. Вспомогательными электродами служили пластины из стали 12Х1МФ. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Подготовка рабочих электродов заключалась в их химическом обезжиривании, промывке и активации в смеси HNO₃ + H₃PO₄ (1:1). Электролиз в гальваностатическом режиме проводили, используя источник питания Power Supply 15V-15A. Скорость растворения сплава определяли по уменьшению

массы электродов и объему выделившегося водорода для фиксированной поверхности и времени растворения.

Таблица 1 – Параметры растворения сплава алюминия АМГ в щелочно-хлоридных растворах и выделения водорода

Электролит	Плотность тока		Напряжение, В	Удельный вес		Удельный объем	
	j_a	j_{ao}		m_x	$m_{x+э}$	V_x	$V_{x+э}$
NaOH 1 М	3–4	2,4–2,5	0,2–0,5	0,51	0,8	0,61	0,96
NaOH 2,5 М	4–5	5–8	0,1–0,4	0,55	1,0	0,6	1,2
NaOH 5 М	7–8	6–8	0,3–0,5	1,2	1,4	1,52	1,8
NaOH 1 М + 0,08 М NaCl	4–5	3–4	0,1–0,4	1,2	1,2	1,08	1,44
NaOH 2,5 М + 0,08 М NaCl	5–6	7–9	0,3–0,6	1,11	1,23	1,33	1,48
NaOH 5 М + 0,08 М NaCl	7–10	8–10	0,2–0,5	1,59	1,59	1,91	1,81
Примечания: j_a – плотность тока на поверхности анода, А/дм ² ; j_{ao} – плотность тока объемная, А/см ³ ; Δm_x – удельный вес химического растворения анода, г/дм ² ·ч; $\Delta m_{x+э}$ – удельный вес химического и электрохимического растворения, г/дм ² ·ч; V_x – удельный объем водорода химического растворения, дм ³ /дм ² ·ч; $V_{x+э}$ – удельный объем водорода химического и электрохимического растворения, дм ³ /дм ² ·ч.							

На рис. 1, а показаны анодные потенциодинамические кривые растворения сплава алюминия АМГ в щелочных и щелочно-хлоридных растворах. При введении в раствор 0,08 М NaCl (рис. 1, а, кр.3 и кр.4) предельная плотность тока увеличивается, что обусловлено активирующим действием хлорид-ионов на реакцию окисления алюминия. При увеличении концентрации NaOH до 5 М процесс растворения сплава АМГ характеризуется отсутствием предельной плотности тока и перехода в пассивное состояние (рис. 1, а, кр.1 и кр.2). Аноды из сплава АМГ оксидной пленкой не покрываются, растворяются равномерно, поверхность сплава после растворения показана на рис. 1, б. Состояние поверхности после растворения зависит от распределения примесей и дефектов в сплаве.



a

Б

Рисунок 1 – *a* – анодные поляризационные кривые растворения сплава АМГ в растворах: 1 – 5 М NaOH + 0,08 М NaCl; 2 – 5 М NaOH; 3 – 1 М NaOH + 0,08 М NaCl; 4 – 1 М NaOH. *б* – микрофотография поверхности сплава АМГ после растворения в щелочно-хлоридном растворе

На основе анализа хронопотенциограмм рассчитаны удельные показатели химического (коррозионного) та электрохимического растворения алюминиевого сплава АМГ, а также объемы выделившегося водорода (табл. 1).

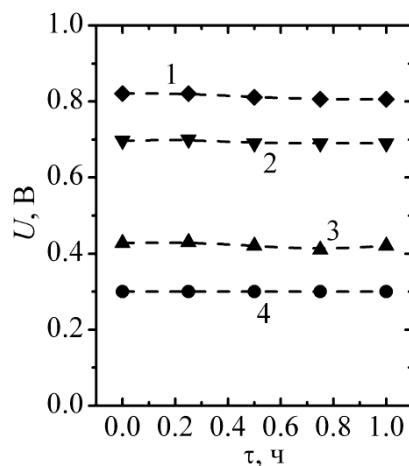


Рисунок 2. – Изменение напряжения на ячейке при j_a , А/дм²: 1 – 7; 2 – 6; 3 – 4; 4 – 4

При электрохимическом получении водорода с использованием сплавов алюминия наблюдается эффект деполяризации анодного процесса (рис. 2). Эффект заключается в том, что вместо реакции выделения кислорода на аноде происходит растворение алюминиевого сплава, что приводит к снижению напряжения на электролизере. Так для раствора 2,5 NaOH + 0,08 М NaCl напряжение на электролизере при плотности тока 4–7 А/дм² составляет 0,3–0,8 В.

На основе проведенных исследований было установлено, что удельный вес растворения сплава алюминия АМГ зависит от концентрации гидроксида и хлорида натрия, объемной и поверхностной плотности тока растворения анода. Напряжение на электролизере при использовании в качестве анодного деполяризатора сплава алюминия АМГ не превышает 1 В, что в 2,0–2,5 раза ниже по сравнению с промышленным водно-щелочным электролизом, и дает возможность экономить до 50 % электроэнергии. Отсутствие выделения кислорода делает данный процесс более безопасным и позволяет проводить процесс в электролизерах без разделительных элементов (мембран или диафрагм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин, Л.Ф. Современная энергетика и экология. Проблемы и перспективы / Л.Ф. Козин, С.В. Волков. – Киев: Наукова думка, 2006. – 772 с.
2. Шейдлин А.Е. Концепция алюмоводородной энергетики / А.Е. Шейдлин, А.З. Жук // Российский химический журнал. – 2006. – Т.1. – № 6. – С. 105–108.
3. Низовский А.И. Использование вторичного алюминия для получения водорода из воды / А.И. Низовский, С.В. Белькова // Минералогия техногенеза. – 2016. – Т. 17. – С. 118–125.
4. Kandasamy J. Effects of aluminum particle size, galinstan content and reaction temperature on hydrogen generation rate using activated aluminum and water / J. Kandasamy, C. Christian, G. Iskender // Energy and Power Engineering. – 2015. – No. 7. – P. 426–432.
5. Патент на винахід № 115711 Україна, МПК С25В 1/04 (2006.01), С25В 1/10 (2006.01), С01В 3/02 (2006.01), С01В 3/04 (2006.01). Спосіб електросинтезу водню з анодним деполяризатором / Байрачний Б. І., Майзеліс А. О., Байрачний В.Б., Тульський Г.Г., Желавська Ю.А.; заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". – № а201602848; заяв. 21.03.2016; опубл. 11.12.2017, Бюл. № 23.

Н.Н. Костюк, канд. хим.наук,
Т.А. Дик, д-р физ.-мат.наук,
В.Л. Широкий, канд.хим.наук,
И.И. Винокуров, канд.хим.наук
БГУ, Минск

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДОВ ПО ТОКУ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ КОБАЛЬТА, МЕДИ, ЖЕЛЕЗА

Электрохимический синтез β -дикетонатов металлов обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Электролиз можно проводить в одну стадию. При этом не образуются загрязняющие целевой продукт побочные химические соединения. В случае использования в качестве фонового электролита само целевое вещество электрохимический метод синтеза позволяет получать в одну стадию ультрачистые вещества. В настоящее время постоянно растет потребность в хелатах переходных металлов. В первую очередь, востребованы их ультрачистые β -дикетонаты. Возникает необходимость исследования особенностей электрохимического синтеза с целью его масштабирования. В этом плане особая роль принадлежит температурному режиму проведения электролиза. Вместе с тем в литературе не рассматривался вопрос зависимости выхода целевого продукта от температуры.

Наиболее востребованными с технологической и технической точек зрения и практического применения являются β -дикетонаты 3d-элементов. Они используются в качестве прекурсоров CVD-процессов с целью получения металлосодержащих покрытий и пленок, а также нанодисперсных материалов. В этой связи были исследованы температурные зависимости выхода целевого продукта для ацетилацетонатов железа, кобальта и меди.

Ацетилацетонаты железа(II), кобальта(II) и меди(II) были синтезированы электрохимическим методом. Электролиз в присутствии ацетилацетона ($C_5H_8O_2$) в инертной (Fe, Co) или окислительной (Cu) атмосферах проводили с соответствующими анодами в бездиафрагменной ячейке при постоянном токе и напряжении 3 В, подаваемом от стабилизированного источника питания. Плотность тока составляла 5 - 70 мА/см². В качестве фонового электролита использовали 0,1 М раствор тетраэтиламмонийбромид в ацетонитриле. Материалом катода служила сталь марки Ст3. Катод располагался по периметру ячейки

цилиндрической формы. При синтезе бис-ацетилацетоната меди(II) реакционную смесь по ходу электролиза барбатировали сухим воздухом. После проведения электролиза реакционную массу упаривали до кашеобразного состояния и экстрагировали целевой продукт сухим диэтиловым эфиром. Затем эфир удалялся и полученный хелат перекристаллизовывали из сухих апротонных растворителей (гексан, ацетонитрил) до 5 раз. Отсутствие воды в составе полученного соединения контролировалось методами ИК спектроскопии и масс-спектрометрии. ИК спектры регистрировались на двухлучевом спектрофотометре Specord IR-75 в диапазоне 4000-400 см^{-1} . Исходные образцы готовились методами таблетирования с KBr или суспендирования в вазелиновом масле. Химический состав бис-ацетилацетонатов железа, кобальта и меди контролировали методом элементного анализа на металл, углерод и водород.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты зависимости анодного выхода по току от температуры и выхода хелатов от температуры соответственно.

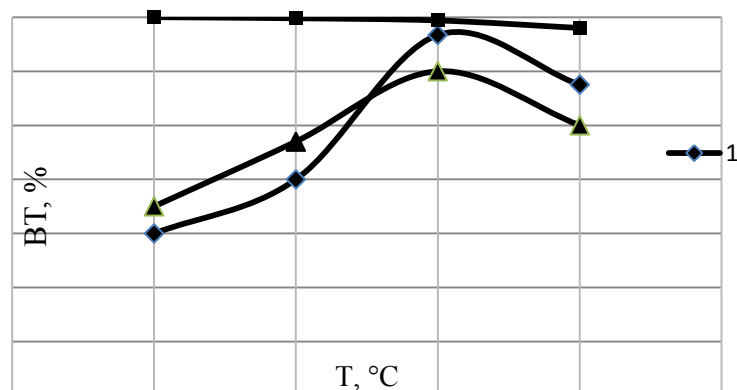


Рисунок 1 – Зависимость анодного выхода по току хелатов Co(1), Cu(2), Fe(3) от температуры

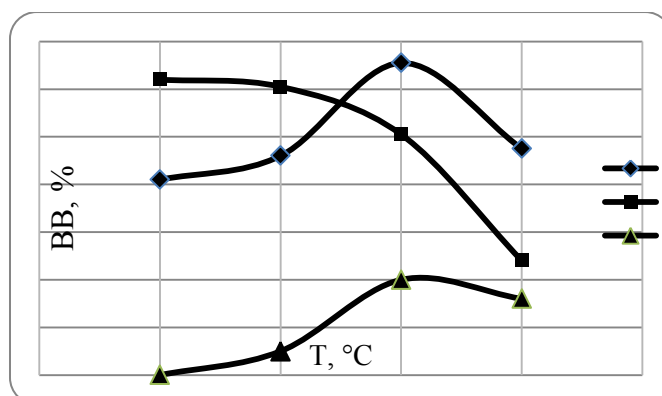


Рисунок 2 – Зависимость выхода хелатов Co(1), Cu(2), Fe(3) от температуры

Как видно из представленных данных (рис.1) для ацетилацетонатов Co(II) и Fe(II) с увеличением температуры от 20 до 40 °С увеличивается анодный выход по току, достигая 90% и более. Увеличение температуры от 40 до 50°С приводит к понижению анодного выхода по току на 10%. Электролиз с медным анодом показывает незначительную его чувствительность к изменению температуры в интервале 20-50 °С.

Выходы ацетилацетонатов кобальта и железа (рис.2) достигают максимума при 40 °С, в то время как с увеличением температуры выше 30 °С выход хелата меди начинает быстро снижаться. Его уменьшение при 50 °С более, чем в два раза по сравнению с выходом при 20 °С .

Таким образом, установлено, что при электрохимическом синтезе ацетилацетонатов кобальта и железа температурным оптимумом их проведения является 40 °С. Удержание данной температуры в ходе электролиза гарантирует максимальный выход по току целевого продукта. При электрохимическом синтезе бис-ацетилацетоната меди оптимальной является температура 20 °С, обеспечивающая почти 100% выход хелата.

УДК 66.087

Т.С. Кулошвили, Т.Н. Останина,
В.М. Рудой, А.Б. Даринцева

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ПЕН

Пористые материалы находят широкое применение в качестве электродов химических источников тока и в различных системах хранения электрической энергии. Перспективными материалами для изготовления каталитически активных пористых электродов являются металлические пены.

Металлические пены представляют собой объемные структуры, характеризующиеся наличием взаимосвязанных пор, стенки которых состоят из разветвленных дендритных частиц, с пористостью порядка 50% и широким распределением пор по размерам [1]. Подобные структуры получают за счет электрохимического осаждения металла, сопровождающегося интенсивным выделением водорода. В этом случае пузырьки водорода играют роль динамической матрицы

(темплата) [2], а металл кристаллизуется вокруг пузырьков газа. Соответственно, за счет изменения условий электролиза можно получать материалы с заданным размером пор. В связи с этим целью настоящей работы было изучение влияния состава электролита на процесс формирования и морфологию пористых осадков никеля.

Никелевые пены получали при плотности тока $0,3 \text{ А/см}^2$ [3] в течение 20 минут из сульфат-хлоридного (1 раствор) и хлоридного (2 раствор) электролитов. Составы растворов для получения никелевых пен представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы электролитов

Компонент электролита	Концентрация, моль/л	
	1 раствор	3 раствор [3]
NaCl	2,22	-
NH ₄ Cl	0,62	2,00
NiSO ₄	0,20	-
NiCl ₂	-	0,20
pH	3,5	3,3

Поляризационные исследования и получение никелевых осадков проводили в ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме, с помощью электрохимической станции Autolab PGSTAT 302N. Рабочий электрод штырькового типа был изготовлен из проволоки меди диаметром 1,2 мм и высотой 5 мм. Предварительно на поверхность электрода наносили слой никеля толщиной 5 мкм из электролита Уотса. Вспомогательным электродом являлась никелевая пластинка. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Для исследования процесса осаждения никелевых пен использовали установку, позволяющую одновременно проводить электрохимические измерения, фиксировать процесс роста осадка на видеокамеру и осуществлять сбор газообразного водорода с помощью бюретки и воронки, расположенных непосредственно над рабочим электродом.

В исследованных растворах осаждение никеля сопровождалось интенсивным выделением газообразного водорода. Плотность тока, при которой получали осадки, в 12 раз превышала предельную диффузионную плотность тока разряда никеля на гладком электроде. В условиях глубоких диффузионных ограничений для ионов никеля величина потенциала определялась кинетическими параметрами восстановления водорода. В процессе электроосаждения потенциал

электрода (рис. 1) постепенно смещался в область положительных значений, что связано с увеличением поверхности пористого осадка никеля и уменьшением плотности тока водорода. Колебания потенциала связаны с блокированием поверхности осадка пузырьками водорода (смещение потенциала в отрицательную область) и отрывом их от поверхности (увеличение потенциала). Большая амплитуда колебаний потенциала в 1 растворе свидетельствует об образовании более крупных пузырьков газа по сравнению с раствором 3.

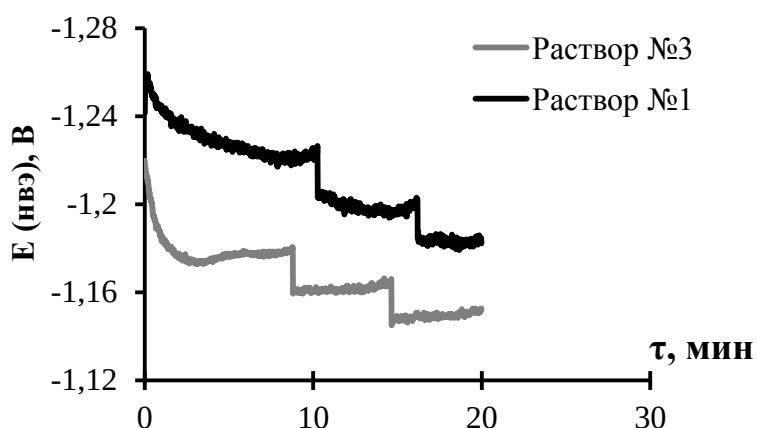


Рисунок 1 – Изменение потенциала в процессе электроосаждения никелевых пен в разных растворах

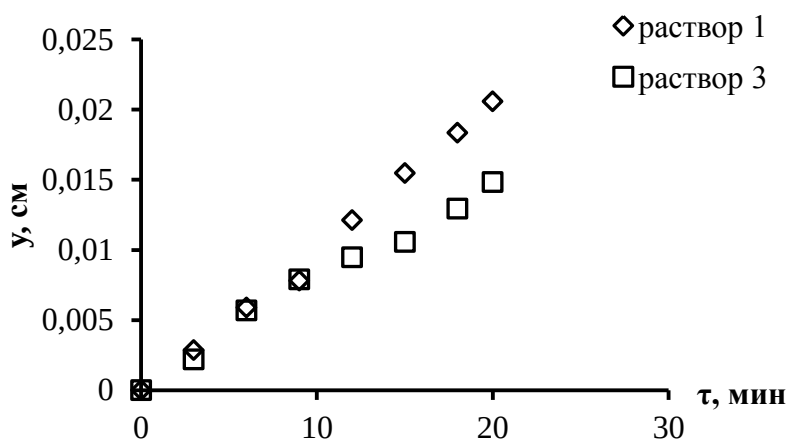


Рисунок 2 – Изменение толщины слоя пористого никеля в процессе электролиза в исследованных растворах

По видеозаписи процесса роста осадка никеля определили изменение во времени толщины пористого слоя y (рис. 2). В сульфат-хлоридном электролите (1) пористый осадок растет с постоянной

скоростью, тогда как в хлоридном электролите (2) через 10 минут рост замедляется.

По объему выделившегося водорода был рассчитан выход по току водорода и никеля ($B_{\text{тNi}}$), что позволило определить массу пористого осадка:

$$m_{\text{ос}} = \frac{A_{\text{Ni}}}{2F} It B_{\text{тNi}}$$

С учетом толщины пористого слоя (y) находили объем пористого осадка:

$$V_{\text{ос}} = \frac{\pi H}{4} ((d_0 + 2y)^2 - d_0^2)$$

Полученные параметры позволили рассчитать плотность никелевых пен $\rho_{\text{ос}} = m_{\text{ос}}/V_{\text{ос}}$ и их пористость $\beta_{\text{ос}} = 1 - \rho_{\text{ос}}/\rho_{\text{Ni}}$. Пористый осадок, полученный из хлоридного электролита (раствор 3) имел плотность $5,1 \text{ г/см}^3$ и пористость 43%, а из сульфат-хлоридного электролита (раствор 1) – $3,8 \text{ г/см}^3$ и 57%, соответственно.

Изучение морфологии пористых пленок никеля проводили с помощью металлографического микроскопа Olympus Vx-51 при увеличении в 200 раз. Анализ фотографий показал, что в хлоридном электролите средний размер крупных пор составляет 60 мкм, а в сульфат-хлоридном 180 мкм (рис. 3). При этом количество пор на единице поверхности пористого слоя в сульфат-хлоридном электролите меньше.

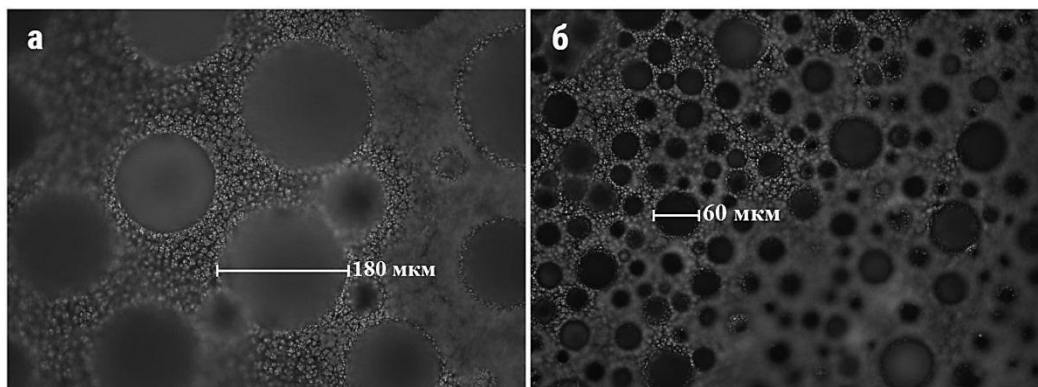


Рисунок 3 – Морфология поверхности никелевых пен, полученных из раствора 1 (а) и раствора 3 (б)

Наличие крупных пор в объеме никелевых пен связано с пузырьками водорода, блокирующими поверхности пористого осадка. Отрыв этих пузырьков и вызывает колебания потенциала. В промежутках между крупными порами формируется рыхлый никелевый осадок, состоящий из дендритных частиц и имеющий

разветвленную систему мелких пор. При наличии хорошей адгезии пористого осадка к поверхности электрода, такие структуры обладают высокой удельной поверхностью.

Таким образом, состав электролита оказывает влияние на плотность и общую пористость никелевых пен, а также на размер и количество крупных пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Electrodeposition and characterization of nickel–copper metallic foams for application as electrodes for supercapacitors / S. Eugenio, T. M. Silva, M. J. Carmezim [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2014. – №44. – p. 455–465.

2. Plowman, B. J. Building With Bubbles: The Formation of High Surface Area Honeycomb-like Films via Hydrogen Bubble Templated Electrodeposition / B. J. Plowman, L. A. Jones, S. K. Bhargava // Chemical Communications. – 2015. – №51. – p. 4331-4346.

3. Marozzi, C.A. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes / C.A. Marozzi, A.C. Chialvo // Electrochimica Acta. – 2000. – №45. – p. 2111–2120.

УДК 544.653.23

Л.В. Ляшок, проф.к.т.н.,
В.П. Гомозов, доц.к.т.н.,
С.Г. Дерибо, доц.к.т.н.,
Водолажченко С.А. аспирант
НТУ «ХПИ» Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРТСТОГО ОКСИДА НИОБИЯ

Нанопористый оксид ниобия, сформированный с помощью электрохимического метода, может иметь аморфную или кристаллическую структуру с управляемой наноструктурированной морфологией поверхности и быть использован для создания композиционных материалов [1]. Анодная оксидная пленка (АОП) на ниобии обладает уникальными свойствами (поры нанометрового размера, высокая химическая и термическая стойкость, каталитическая активность и др.), что делает ее перспективной с практической точки зрения. Данный материал характеризуется возможностью эффективного применения для создания широкого

спектра устройств, таких как газовые сенсоры [2], солнечные батареи [3], катализаторы [3], тонкопленочные литиевые аккумуляторы [3] и др. Следовательно, разработка технологии электрохимического формирования пористых АОП на ниобии и исследование их свойств представляет существенную научно-практическую значимость.

Изучение анодного поведения ниобия проводили в растворах 1 М H_2SO_4 с добавлением HF (0,1 М; 0,25 М; 0,5 М; 1 М). Все электролиты были приготовлены из реактивов марки «х.ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде. Поляризационные исследования осуществляли на потенциостате Р – 45Х. В качестве рабочего электрода использовали ниобиевую фольгу толщиной 0,1 мм, чистотой 99,99 %. Образцы химически полировали в течение 5 – 10 с при комнатной температуре (20 – 25°C) в растворе следующего состава: $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HF} = 5 : 2 : 2$. Материалом противозэлектрода служил свинец. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Величины потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода. Экспериментальные данные были обработаны с помощью программы EIS Spectrum Analyse. Данная программа позволяет моделировать частотные зависимости, различных эквивалентных схем и сравнивать их с экспериментально полученными результатам на ниобиевых образцах с АОП, и таким образом, позволяет подобрать эквивалентную схему, которая максимально точно будет описывать поведение исследуемой системы [4]. Путем анализа рассчитанных параметров выбранной эквивалентной схемы проводили оценку синтезированных оксидных покрытий.

Установлено, что при анодировании ниобия в растворе 1 М H_2SO_4 с увеличением концентрации HF в исследуемом диапазоне наблюдается общая тенденция повышения плотности тока (рис. 1), что может быть обусловлено взаимодействием F^- с пленкой Nb_2O_5 , приводящим к активации поверхности оксида. На кривых (рис.1) наблюдается один максимум тока, что свидетельствует о необратимости протекания процесса формирования оксида ниобия. Значение пика тока увеличивается с ростом концентрации фторид-ионов в электролите. Резкий подъем анодного тока и переход системы в пассивное состояние связаны с формированием монослоя оксида высшей степени окисления на границе с электролитом.

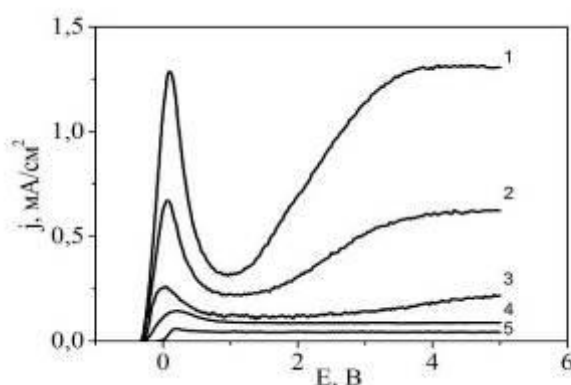


Рисунок 1 – Потенциодинамические анодные зависимости ниобия, которые получены в растворах: 1) 1M H₂SO₄ + 1M HF; 2) 1M H₂SO₄ + 0,5M HF; 3) 1M H₂SO₄ + 0,25M HF; 4) 1M H₂SO₄ + 0,1M HF; 5) 1M H₂SO₄

Приведенные кривые показывают увеличение тока в диапазоне потенциалов от - 0,05 до + 0,45 В, что соответствует образованию барьерной пленки на ниобии. В электролитах 1 и 2 следующий рост тока, соответствующий росту пористого оксида, намного выше, чем в растворах 3 и 4. Такое поведение системы можно объяснить тем, что скорость растворения центров активной поверхности в этих электролитах преобладает над скоростью образования АОП.

При увеличении напряжения от 20 до 60 В морфология поверхности оксидной пленки также меняется, что видно из сравнения рис. 2.1 и 2.2. Это может быть связано с повышением скорости растворения оксида из-за локального разогрева электролита в порах при высоких напряжениях. Толщина синтезированных аморфных пленок ПОН находится в диапазоне от 90 до 200 нм.

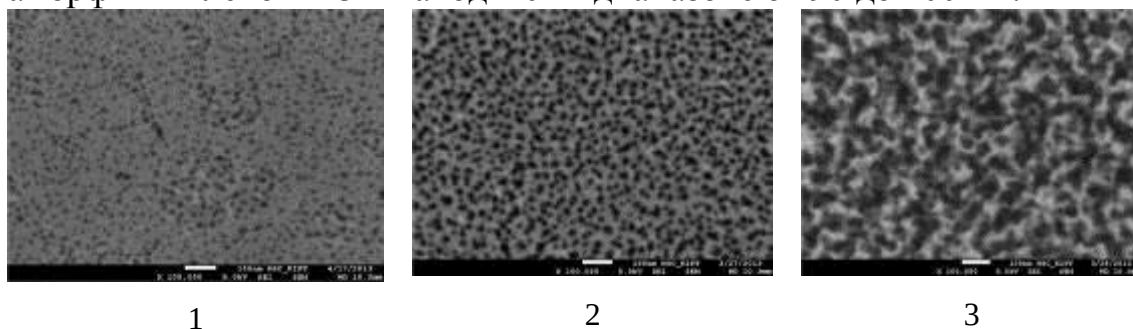


**Рисунок 2 – СЭМ поверхности анодного оксида ниобия синтезированного в течение 1 ч.:
1) 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF, 20 В;
2) 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF, 60 В;
3) 1 M H₂SO₄ + 0,5 M HF, 60В**

Выявленные совокупности особенностей морфологии синтезированных пленок является очень сложной научной задачей, для решения которой целесообразно использовать метод электрохимической импедансной спектроскопии. Изучая отклик системы на возмущающий синусоидальный сигнал малой амплитуды в широком диапазоне частот, можно получить информацию о структуре и свойствах границ раздела электрод / электролит.

В связи с тем, что пористые АОП состоят, как указано выше, из двух частей - внутреннего тонкого барьерного слоя и внешнего пористого, для моделирования границ раздела электрод / электролит была использована эквивалентная электрическая схема, которая обычно применяется для описания импедансных спектров двухслойных оксидных покрытий (рис. 3).

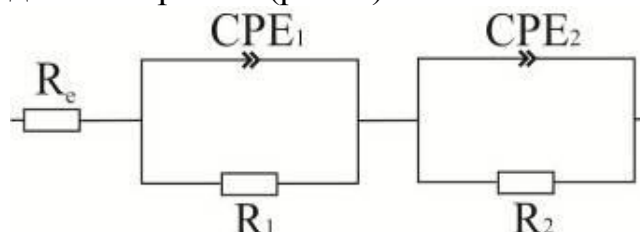


Рисунок 3 – Эквивалентная электрическая схема пористого анодного оксида ниобия

В этом случае высокочастотный отклик системы, описываемой элементами R_1 - CPE_1 , относится к внешнему пористому слою покрытия, а низкочастотный, описываемый элементами R_2 - CPE_2 - к внутреннему беспористому барьерному слою (рис. 2). Аналогичная эквивалентная схема может адекватно применяться и к АОП пористого типа.

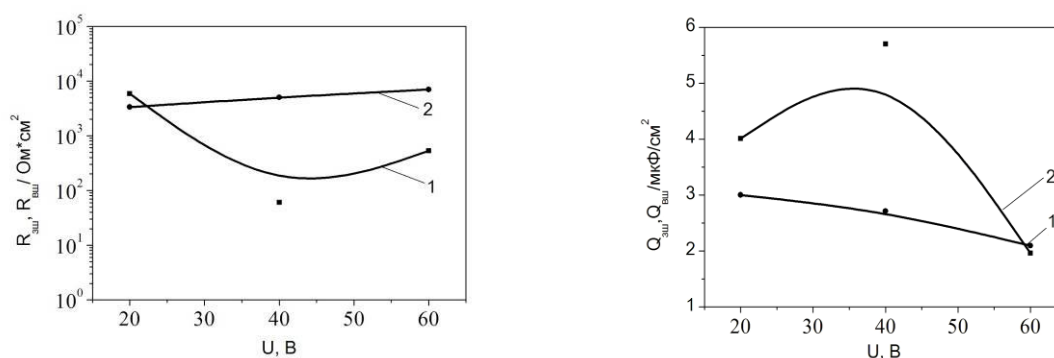


Рисунок 4.1-4.2 - Зависимость сопротивления и емкости пористого пористого оксида ниобия от напряжения формирования в растворе 1M H₂SO₄ + 0,25M HF
1 - внешний слой оксида; 2 - внутренний слой оксида

Сопротивление пористых пленок, сформированных в электролитах, содержащих фторид-ионы меньше на порядок, чем у барьерных пленок. Значение емкости барьерного слоя наоборот уменьшается с повышением напряжения анодирования (рис. 4.2), указывая на увеличение толщины оксида.

Таким образом, использование электрохимического моделирования позволило выделить и рассчитать в исследуемых анодных оксидах ниобия электрические параметры, соответствующие различным слоям покрытия, изучить особенности структуры и морфологии синтезированных оксидных пленок ниобия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Получение нанопористого оксида ниобия / Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, И. А. Токарева // Перспективные материалы. — 2014. — № 2. — С. 66–70.
2. Poinern G., Ali N., Fawcett D. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development // Materials. – 2011. – Vol. 4, № 3. – P. 487-526
3. Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? // Materials Science and Engineering B. – 2007. – Vol. 139. – P. 1–23.
4. Ou J.Z., Rani R.A., Ham M.H. Elevated temperature anodized Nb₂O₅: a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies // Acsnano. – 2012. – Vol. 6, № 5. – P. 4045–4053.

УДК 621.35

Е.С. Рутковская, асп., И.Х. Шахин, кан. тех. наук, доц.,
С.А. Лещенко, кан. тех. наук, доц., Я.Ф. Михайлов, студ.
НТУ “ХПИ”, Харьков

АКТИВАЦИЯ ГРАФИТА В ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Введение. Одним из путей усовершенствования существующих электрохимических производств и создание новых технологий является разработка электродных материалов, обладающих высокой электрокаталитической активностью, стабильностью и должны состоять из недефицитных исходных компонентов. Также важным свойством является селективное ускорение электродом-катализатором данной электрохимической реакции.

В области технического электролиза наиболее важной задачей являются экономия электроэнергии, повышение селективности, стабильности и снижение стоимости электродов.

Большинство указанных требований может быть удовлетворено при создании электродов на основе углеродных материалов. Поэтому в электрохимических процессах распространено использование графита в качестве катодного материала.

Для интенсификации электрохимических процессов используют различные типы пористых электродов. Выполненными ранее исследованиями показано, что среди всех видов графита наиболее подходящим является графит ПГ-50, который имеет высокую (~50 %) и однородную пористость [1]. Сравнительная однородная пористость этого вида графита позволяет использовать его для работы в газодиффузионном режиме.

Для промышленного производства наибольший интерес представляют неплатиновые электрокатализаторы. Поэтому исследования были направлены на изучение возможности активации графитовой поверхности материалами на основе активного углерода.

Методика. В качестве основы электродов использовался пористый графит. Графит выпускается в виде цилиндров диаметром 100, 130, 155, 200, 230, 270, 300 мм и высотой 160–260 мм. Графит ПГ-50 обладает высокой химической стойкостью в широком диапазоне концентраций. Геометрия заготовок графита предусматривает изготовление электродов и электролизных ячеек круглой формы.

Недостатком графита является его инертность в электрохимических процессах. С целью интенсификации процесса проводили активацию графита ПГ-50. Для увеличения каталитической активности, а также удельной поверхности электрода на поверхность графитовых электродов осаждали активный углерод (АУ) [1].

Следующей стадией активации было нанесение на развитую углеродную поверхность активирующих компонентов (платина и оксиды переходных металлов – RuO_2 , MoO_3 , WO_3).

Осаждение АУ в порах и его активацию осуществляли по следующей методике. Образцы из графита ПГ-50 пропитывали под вакуумом 0,075–0,15 Па в растворе, содержащем 800–1000 г/дм³ сахара, до прекращения газовыделения. С внешней поверхности заготовки снимали пленку раствора фильтровальной бумагой. Затем пропитанные электроды сушили до полного удаления влаги и нагревали в электропечи до 300–400 °С. Обугливание производили до полного прекращения газовыделения. Экспериментально

установлено, что двукратная пропитка графита раствором полисахаридов с последующим обугливанием позволяет получить заготовки с содержанием неактивного углерода в порах графита 15–18 % от исходного веса электрода. В литературе описаны различные методы активации углерода, где в качестве активатора при высокой температуре применяют водяной пар, CO_2 , NH_3 , SO_2 и т.д. Активный углерод также может быть получен при определенной обработке неактивного угля концентрированной азотной кислотой с последующим обжигом. Поэтому активации углерода в образцах осуществлялось пропиткой электродов с неактивным углеродом концентрированной азотной кислотой в течение 10 минут с последующим прокаливанием в атмосфере азота при температуре 1100...1150 К длительностью 30 минут. В этом случае процесс активации сводится к взаимодействию между азотной кислотой и продуктами ее разложения с поверхностью углерода и удаления неактивных пленок углеводородов с образованием большого количества макропор. Кислота и ее продукты распада, образующиеся в большом количестве при высокой температуре, очень сильными активаторами. Так как раствор кислоты при пропитке проникает на всю глубину электрода, активации углерода происходит во всем объеме пор.

Существенное влияние на электрохимическую активность катодов делает степень обжига угля в порах, что повышается за счет увеличения числа пропиток электродов раствором концентрированной азотной кислоты с обжигом после каждой пропитки. Как показали проведенные опыты, активность повышается с увеличением степени обжига от 21 до 66 %. Повышение степени обжига до 80 % приводит к ухудшению характеристик электрода.

Следующим этапом активации электрода было нанесение каталитически активного слоя Pt , RuO_2 , MoO_3 , WO_3 методом термического разложения [2]. Такой метод полностью соответствует требованиям, предъявляемым к малоизнашиваемым оксидно-металлическим электродам: возможность регулирования состава композиционного покрытия в широком диапазоне концентраций компонентов, достаточно высокая устойчивость в условиях электролиза, стабильное значение потенциала при длительной эксплуатации, механическая прочность и высокая степень сцепления с основанием, высокая электропроводность. Кроме того, метод позволяет регулировать количество активных добавок, которые наносятся.

Графитовую основу, активированную АУ, пропитывают в растворе для получения каталитически активного слоя платины или оксида металла. Состав растворов приведен в табл. 1.

Таблица 1 – Состав растворов для нанесения активного оксиднометаллического покрытия

Покрытие	Компоненты раствора	Содержание компонентов, (г·дм ⁻³)
Pt	H ₂ PtCl ₆ Изопропиловый спирт	100 3...5
RuO ₂	Ru(OH)Cl ₃ HCl Изопропиловый спирт	130...150 30...36 3...5
MoO ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ NH ₄ OH	350...400 10...16
WO ₃	(NH ₄) ₂ WO ₄ NH ₄ OH	350...400 10...16

После пропитки графитовый катод снова подвергают термическому разложению без доступа кислорода при температуре 500...600 К. Это позволяет получить в порах катода слой Pt, RuO₂, MoO₃ или WO₃, соответствующий раствора, в котором проводилась обработка.

Результаты исследования. Исследовалась стойкость пористого графита ПГ-50, а также газодиффузионных графитовых анодов, активированных АУ и композициями АУ+Pt, АУ+RuO₂, АУ+MoO₃, АУ+WO₃.

Пористые материалы после испытаний промывали дистиллированной водой, вымачивали, меняя воду до нейтральной реакции, сушили до постоянного веса. Используя значение убыли массы образцов вычисляли весовой показатель скорости износа:

$$K_{\epsilon} = \frac{\Delta m}{S \cdot t},$$

где: Δm – потери образца в массе, г;

S – площадь образца, м²;

t – длительность испытаний, часы.

Результаты испытаний износостойкости исследуемых электродных материалов устойчивости графита ПГ-50, гравиметрическим методом с концентрацией NaCl 3 моль·дм⁻³ и с учетом подачи воздуха приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Влияние концентрации NaCl и подачи воздуха на износостойкость газодиффузионного электрода

Вид электрода	Условия испытаний		Продолжительность испытаний, ч	Массовый показатель скорости износа, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$
	Концентрация NaCl, $\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$	Температура, К		
ПГ-50	3	290	240	0,004...0,005
ПГ-50, АВ+ Pt				0,009...0,011
ПГ-50, АВ+RuO ₂				0,01...0,012
ПГ-50, АВ+MoO ₃				0,044...0,052
ПГ-50, АВ+ WO ₃				0,017...0,02

Приведенные данные позволяют обосновать технологические параметры электролиза и прогнозировать продолжительность работы композиционного покрытия.

Выводы. По расчетам потребляемый ток обмена каталитически активные покрытия расположились в следующий ряд АВ+RuO₂ > АВ+Pt > АВ+MoO₃ > АВ+WO₃ > АВ. Это указывает, что наибольшую каталитическую активность имеют композиционные покрытия на основе активированного углерода в смеси с RuO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тульская, А. Г. Композиционные газодиффузионные аноды для реализации сульфатнокислотного способа получения водорода / А. Г. Тульская, Б. И. Байрачный, В. Б. Байрачный // ЖПХ. – С-Пб. – 2013. – Т. 86 (11). – С. 1780 – 1785.
2. Tulskiy G. Electrochemical synthesis of hydrogen with depolarization of the anodic process / G. Tulskiy, A. Tulskeya, L. Skatkov, V. Gomofov, S. Deribo // Electrochemical Energy Technology. – De Gruyter, 2016. – № 2. P. 13–16.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ЖЕЛЕЗО-НИКЕЛЬ- УГЛЕРОД

Система железо-никель-углерод является основой многих марок высокопрочных и жаропрочных сплавов. Высокие эксплуатационные характеристики этих сплавов обусловлены их структурой, которая формируется и в процессе термических обработок.

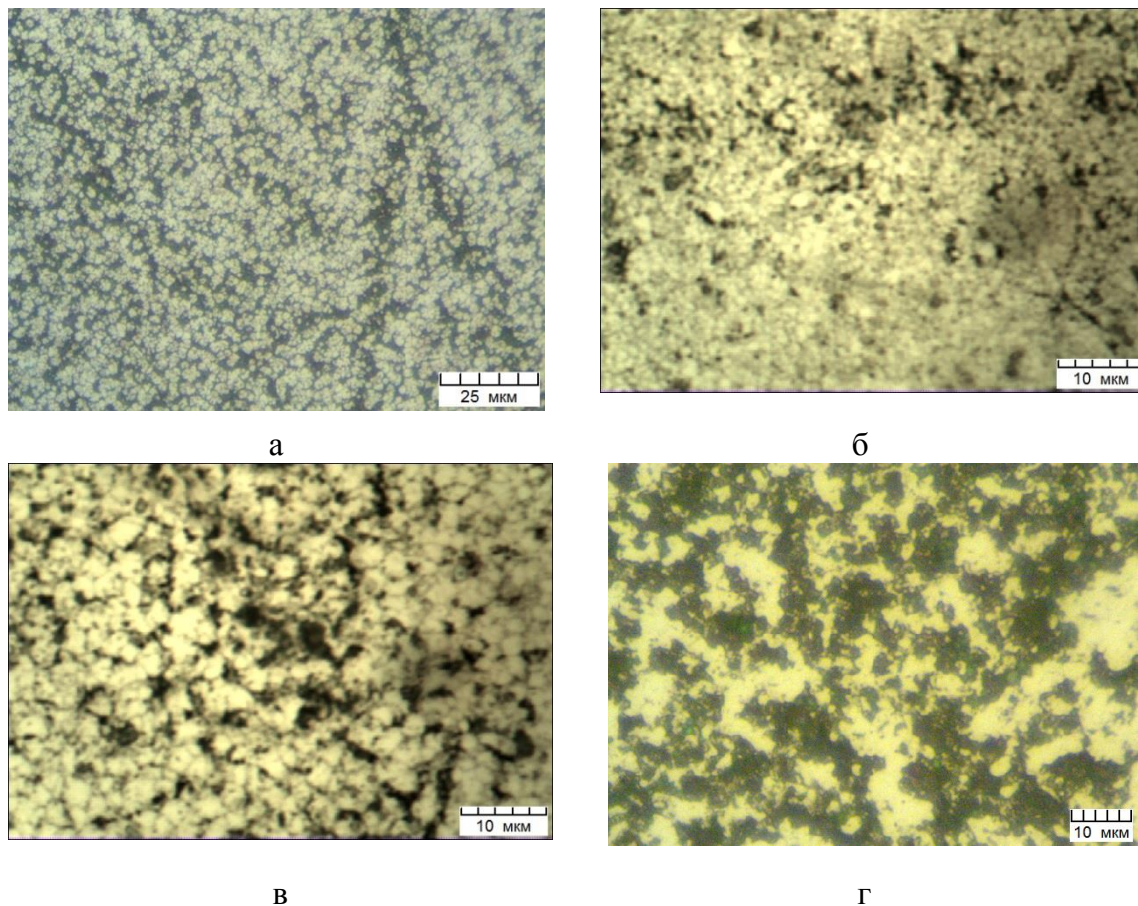
Получение сплавов системы железо-никель-углерод электрохимическим методом в форме покрытий сопряжено с рядом технологических сложностей. При осаждении покрытий железо-никель-углерод из электролитов на водной основе происходит окисление двухвалентного железа до трехвалентного, а для введения в покрытия углерода требуется использование в электролите значительных количеств органических соединений, что приводит к дестабилизации процесса осаждения и изменению состава покрытия (из-за внедрения в покрытие частиц гидроксидов железа, никеля). Представляет интерес использование для осаждения покрытий железо-никель-углерод апротонного электролита на основе карбамида, что позволит обеспечить введение в покрытие углерода и подавить образование гидроксидов железа и никеля на поверхности растущего покрытия.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния режимов процесса осаждения, термообработки на микроструктуру, микротвердость, механизм формирования композиционных электрохимических покрытий (КЭП) железо-никель-углерод.

Осаждение КЭП железо-никель-углерод проводили из электролита на основе карбамида. Температура электролита составляла 385 К, плотность тока изменяли в интервале 5–30 мА/см². Отжиг КЭП железо-никель-углерод проводили при 575 К, 675 К, 775 К. Исследование морфологии и микроструктуры поверхности КЭП осуществляли на растровом электронном микроскопе VEGA/TESCAN (Япония).

Покрытия железо-никель-углерод, осажденные из карбамидного электролита имеют микрокристаллическую структуру. Увеличение плотности тока в области значений 4–12 мА/см² не приводит к существенному изменению микроструктуры покрытий (рисунок 1 а, б).

Параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора на основе α -железа покрытий, осажденных при плотностях тока 4, 8 и 12 мА/см^2 составляет 2,8657; 2,8661 и 2,8660 $\text{\AA}$, а микротвердость – 3,1; 3,6 и 4,0 ГПа соответственно.



Плотность тока, мА/см^2 : а – 8; б – 12; в – 15; г – 30.

Рисунок 1 – Микроструктура поверхности покрытий железо-никель-углерод.

Увеличение плотности тока до 15–30 мА/см^2 приводит к изменению микроструктуры покрытий (рисунок 1 в, г). В структуре покрытий присутствуют пленки и частицы углерода.

Параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора электрохимических сплавов железо-никель-углерод в покрытиях, осажденных при плотностях тока 15, 25 и 30 мА/см^2 составляет 2,8662; 2,8663 и 2,8668 $\text{\AA}$; микротвердость – 4,9; 5,1 и 4,7 ГПа; концентрация углерода в покрытиях – 7,90; 8,07 и 9,01 мас. % соответственно.

Изменение микроструктуры КЭП никель-железо-углерод при увеличении плотности тока указывает на смену механизма

формирования покрытий. В области плотностей тока 4-12 мА/см² происходит совместное восстановление ионов железа и никеля, также частичное восстановление углерода при электрохимическом разложении карбамида. При более высоких значениях плотности тока (15-30 мА/см²) происходит более интенсивное восстановление углерода и формирование частиц, пленок углерода в покрытии. Изменение микроструктуры покрытий, осажденных при высоких плотностях тока показывает, что зарождение центров кристаллизации металлической фазы на частицах углерода затруднено, зарождение новых зародышей роста металлических фаз происходит преимущественно на поверхности металлической фазы. Следствием этого является формирование покрытий никель-железо-углерод, структура которых представляет собой зерна железного сплава и прослойки (частицы) углерода между ними (рисунок 1 в, г).

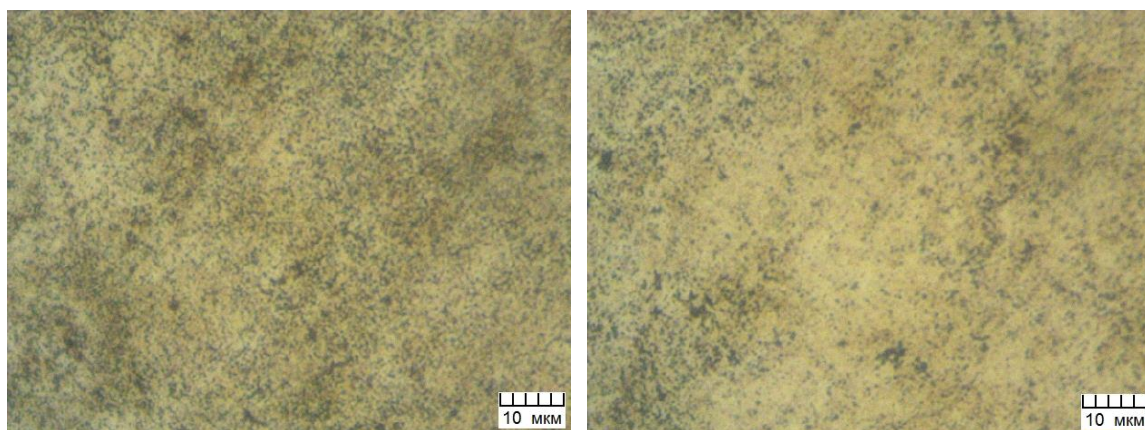
Отжиг КЭП железо-никель-углерод, (осажденных при плотностях тока 4–12 мА/см²) при 575 К в течение 6 ч не приводит к изменению их микроструктуры. Однако параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора возрастает от 2,8660 Å до 2,8670 Å, микротвердость при этом не изменяется. Увеличение температуры отжига до 675 К сопровождается увеличением микротвердости КЭП до 4,3 ГПа, значение параметра решетки комплексно-легированного твердого раствора достигает 2,8712 Å. Отжиг покрытия в течение 6 ч не приводит к изменению размеров зерен.

Увеличение концентрации хлорида никеля в электролите до 4 мас. % сопровождается увеличением содержания никеля в КЭП, полученном при плотности тока 12 мА/см², до 19,1 мас. %. Микротвердость покрытия составляет 4,1 ГПа, а параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора – 2,8671 Å. Отжиг покрытия при 575 К не приводит к изменению зеренной структуры. Отжиг при 675 К в течение 2, 4 и 6 ч приводит к увеличению микротвердости покрытий до 4,7; 5,1 и 5,3 ГПа соответственно. Параметр решетки комплексно-легированного твердого раствора возрастает до 2,8673 Å и 2,8674 Å после 4 и 6 ч отжига соответственно.

Увеличение температуры отжига до 775 К сопровождается изменением фазового состава, микроструктуры покрытий, микротвердости и параметра решетки комплексно-легированного твердого раствора (рисунок 2, таблица 1).

Максимальных значений (9,7 ГПа) микротвердость покрытия достигает после 2-3 ч отжига, а затем снижается до 8,4 ГПа.

По данным рентгенофазового анализа, при отжиге КЭП железо-никель-углерод при 775 К исходная кристаллическая решетка α -железа превращается в γ -железо. Образование γ -железа после отжига при 775 К может быть объяснено растворением ультрадисперсных частиц углерода в α -железе. В этом случае снижается растворимость никеля в α -железе из-за растворения углерода и концентрация никеля оказывается достаточной для формирования γ -железа. Изменение параметра решетки твердого раствора, указывающее на превращение



а

б

Длительность отжига, ч: а – 0,5; б – 4.

Рисунок 2 – Микроструктура покрытий железо-никель-углерод. Температура отжига 775 К, концентрация хлорида никеля в электролите 4 мас. %

Таблица 1 – Влияние длительности отжига КЭП железо-никель-углерод при 775 К на параметр решетки твердого раствора.

Параметр решетки твердого раствора, Å	Длительность отжига, ч					
	0	0,5	1	2	3	4
	2,8671	3,5686	3,5792	3,5794	3,5793	3,5779

$\alpha \rightarrow \gamma$ отмечается после 0,5 ч отжига. Увеличение длительности отжига приводит к снижению значений параметра решетки твердого раствора (таблица 1). Микроструктура сплавов после 2, 4 ч отжига также указывает на снижение площади занимаемой прослойками углерода (рисунок 2 б). В этих условиях растворение углерода в γ -железе можно связать с процессом роста зерен и перемещением границ зерен.

Таким образом, увеличение плотности тока приводит к изменению механизма электрокристаллизации покрытий железо-никель-углерод и их микроструктуры. При плотности тока 4-12 мА/см² реализуется механизм совместного зарождения и роста центров кристаллизации никеля, железа, углерода. При плотности тока в диапазоне 12–30 мА/см² углерод выделяется в форме дисперсных частиц с размером 0,1–2,0 мкм. Рост покрытия протекает по механизму раздельного зарождения и роста центров кристаллизации углерода и металлической фазы.

Повышение микротвердости КЭП железо-никель-углерод при отжиге обусловлено формированием комплексно-легированного твердого раствора и не связано с распадом пересыщенного твердого раствора легирующего элемента, как это имеет место в металлургических сплавах при термообработке.

УДК 661.857.7

О. Л. Смирнова, доц., канд. техн. наук,
А. И. Пилипенко, доц., канд. техн. наук,
Б. В. Осипа; А. А. Вовк, Д. А. Ковальский
НТУ «ХПИ», Харьков

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЦИТРАТА СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Введение.

Серебро имеет большое значение для многих биохимических процессов. Хорошо известно о бактерицидном действии малых концентраций серебра на питьевую воду. При содержании 0,05 мг/л ионы серебра обеспечивают воде высокую антимикробную активность [1]. В то же время большая концентрация ионов серебра может оказывать на организмы токсическое действие. При передозировке препаратами серебра возможно развитие аргиррии.

За последние годы серебро получило широкое применение при лечении ран, язв, для стерилизации и увеличения сроков хранения лекарственных препаратов, в стоматологии и косметологии. Препараты серебра активны против многих возбудителей раневых инфекций (*Staphylococcus spp.*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *Proteus spp.*, *Klebsiella spp.*), против некоторых вирусов и грибковых заболеваний.

Одним из наиболее безопасных соединений серебра является цитрат серебра, который обеспечивает широкую антибактериальную защиту и является эффективным средством против вредных бактерий

кожи (*Corynebacterium*) и патогенных микроорганизмов. Его быстрая деятельность делает цитрат серебра эффективным антибактериальным препаратом для продуктов личного ухода.

Цитрат серебра ($\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) – хлопьевидный осадок, который образуется в нейтральных растворах при добавлении нитрата серебра к раствору цитрата натрия. Он не растворяется в воде, но растворим в лимонной кислоте, при этом возможно образование комплексов типа $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ и $\text{Ag}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{5-}$, логарифмы констант стойкости которых соответственно равны 7,1 и 9,9 [2].

Особенно активным в биологическом отношении является комплекс лимонной кислоты и цитрата серебра, полученный электрохимическим синтезом. Поэтому **целью данной работы** было изучение кинетики анодного растворения серебра в растворах лимонной кислоты для оптимизации синтеза цитрата серебра, который обеспечивал бы высокую чистоту и безопасность получаемого продукта и энергоэффективность самого процесса.

Методика эксперимента. Водорастворимый комплекс цитрата серебра получали анодным растворением серебра марки Ср 999.9 в растворах лимонной кислоты. Кинетику процесса изучали с помощью стандартных поляризационных исследований с применением потенциостата-гальваностата МТех РGP-550М и электрохимической ячейки ЯСЭ-2. В качестве вспомогательного электрода использовался электрод из платины марки Пл 99.9. Измерение потенциалов рабочего электрода осуществляли относительно хлорсеребряного электрода сравнения марки ЭВЛ-1М1. Все значения потенциалов пересчитывали по водородной шкале. Анодный выход по току для растворения серебра определяли гравиметрическим методом. Вес образца измеряли с помощью электронных весов марки ВЛП-200г.

Результаты работы. На рис. 1 (кр. 1–3) представлены анодные потенциодинамические зависимости ($v_p = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с), снятые на серебре в растворах лимонной кислоты с концентрацией $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 0,1–0,3 моль/дм³. Стационарный потенциал, регистрируемый на серебре, был равен соответственно 0,15÷0,07 В.

Как видно из рис. 1, при анодной поляризации серебра на кривых наблюдается начальный подъём («всплеск») плотности тока в интервале потенциалов 0,15–0,9 В. Плотность тока при этом сначала плавно растёт (до 5 мА/см²), затем плавно падает либо до нуля, либо до минимальных величин (2 мА/см²), после чего на кривых 1–3 отмечается резкий подъём плотности тока в диапазоне потенциалов 0,6–2 В, что указывает на протекание другой электродной реакции.

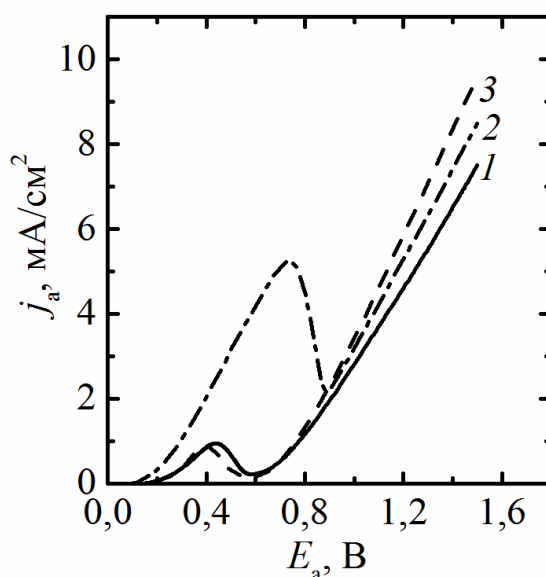
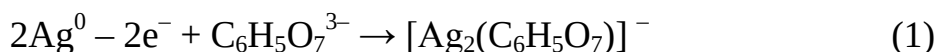
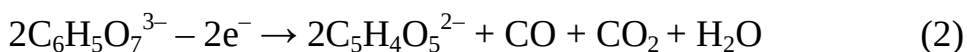


**Рисунок 1 – Анодные поляризационные потенциодинамические зависимости, полученные на Ag-электроде в растворах $C_6H_8O_7$, моль/дм³:
1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3. $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$**

Сопоставление экспериментальных данных с диаграммой Пурбе для Ag в водных растворах с $pH=2-2,5$ даёт основание предполагать, что первой электродной реакцией является ионизация серебра с образованием на поверхности анода цитрата серебра, который блокирует поверхность и значительно тормозит скорость реакции:



При потенциалах положительнее 0,6 В на полупассивном серебряном аноде становится возможным электрохимическое окисление цитрат-анионов с образованием 1,3-ацетондикарбоновой кислоты и оксида углерода (II), (IV) по реакции



Установлено, что на скорость реакции (1) влияет концентрация лимонной кислоты и скорость развёртки потенциала, что указывает на диффузионный контроль. Оптимальной концентрацией лимонной кислоты является концентрация 0,2 моль/дм³, ниже и выше которой скорость растворения серебра и анодный выход по току уменьшаются. Увеличение скорости развёртки потенциала приводит к росту токовых

«пиков» на кривых 1–3 (рис. 1) в области потенциалов, характерных для анодного растворения серебра.

Для кривой 2 (рис. 1) рассчитаны основные кинетические показатели реакции (1): $a=1,28$; $b=0,37$; $(1-\alpha)=0,16$, $j_0 = 3,4 \cdot 10^{-4}$ А/см².

На рис. 2 представлены хронопотенциограммы растворения серебра при концентрации лимонной кислоты 0,2 моль/дм³, полученные в стационарном режиме. При $j_a = 0,05$ –1 мА/см² процесс протекает стабильно при постоянном потенциале, однако, чем больше величина тока поляризации, тем больше потенциал растворения серебра смещается в область положительных значений. Выход по току при этом составляет 100–150 %, что, вероятно, обусловлено химической нестойкостью анода в растворах лимонной кислоты в условиях электрохимического окисления серебра.

Результаты данной работы доказывают нецелесообразность проведения электролиза при плотностях тока выше 1 мА/см² и противоречат данным [3], согласно которым растворение серебра в лимонной кислоте рекомендуется проводить при анодной плотности тока 1–20 мА/см², поскольку в данном случае на аноде будут образовываться побочные нежелательные продукты электролиза и существенно снижаться выход по току для целевого продукта.

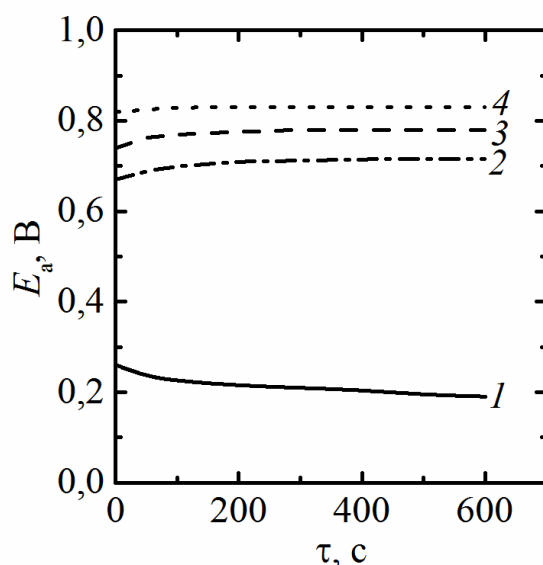


Рисунок 2 – Хронопотенциограммы, снятые на Ag-электроде в 0,2 М С₆Н₈О₇ при j_a , мА/см²: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1. $t = 20$ °С

Комплекс цитрата серебра в растворе лимонной кислоты представляет собой белую полупрозрачную жидкость. Оптимальное содержание серебра (в пер. на металл) при наружном и пероральном

применении составляет 10–50 мкг/л [1]. При получении концентрата допускается более высокое содержание серебра в растворе.

Выводы:

Проведение синтеза цитрата серебра анодным растворением серебра в лимонной кислоте при оптимальных условиях электролиза, а именно: $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 0,2$ моль/дм³, $t = 18\text{--}25$ °С и $j_a = 0,05\text{--}1$ мА/см², способствует получению чистого и безопасного продукта и высокой энергоэффективности процесса. Готовые растворы цитрата серебра можно использовать в качестве биологически активных препаратов с выраженным антибактериальным и противогрибковым эффектом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полова Ж. М. Дослідження антимікробної активності цитратів срібла та міді з метою розробки фармацевтичних препаратів / Ж. М. Полова // Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики. – 2016. – № 1. – С. 71–74.
2. Пятницкий И. В. Аналитическая химия серебра / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. – М. : Наука, 1975. – 264 с.
3. Патент Российской Федерации № 2340565 С1, МПК С02F 1/50, А61L 2/18, С02F 103/02, 2008.

УДК 669.02.09

А.Ю. Бровин, к.т.н.,
А.В. Басанец, магистрант,
А.Д. Белошапка, магистрант
НТУ "ХПИ", Харьков

МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Одним из эффективных методов обеззараживания природных вод является обработка разбавленными растворами гипохлорита натрия. В отличие от процесса традиционного хлорирования, в этом случае полностью исключается образование токсичных хлорорганических соединений. Получать растворы NaClO можно химическим и электрохимическим методом, причем в виду ограниченного срока хранения гипохлорита, второй вариант зачастую более

предпочтителен. В случае, если природная вода содержит заметные количества хлорид-иона (более 120 мг/дм^3), становится возможным прямой электрохимический синтез разбавленных растворов активного хлора в простых проточных электролизерах [1]. Одна из часто используемых на практике конструкций приведена на рис.1А

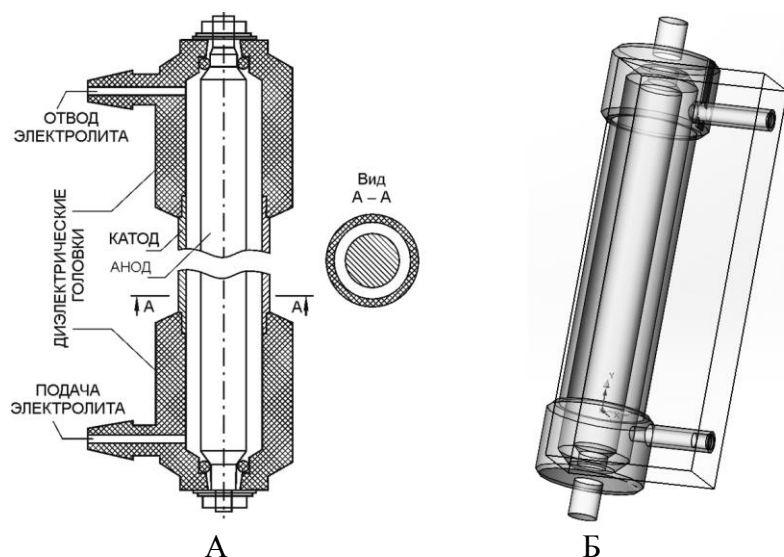


Рисунок 1– Конструкция проточного электролизера для получения растворов активного хлора прямым электролизом воды (А) и его 3D-модель (Б)

Одной из проблем, возникающих при эксплуатации такой конструкции, является значительный износ активного слоя оксидного рутениево-титанового анода. Он обусловлен сравнительно высоким анодным потенциалом, наблюдающимся в условиях низкой концентрации хлорид-ионов. Дополнительные сложности вызывает неравномерность износа отдельных участков цилиндрического электрода, что приводит к преждевременному выходу из строя анода в целом. Одной из вероятных причин такой неравномерности могли быть застойные явления в электролите, локализованном в зоне межэлектродного пространства.

Для проверки этой гипотезы была создана полноценная трехмерная модель электролизера в САПР Solidworks 2016, приведенная на рис. 1Б. Для моделирования гидродинамических процессов был использован пакет Flow Simulation, представляющий собой мощное средство решения задач вычислительной гидродинамики (CFD), полностью интегрированное в Solidworks.

С помощью 3D-модели было выполнено полноценное гидродинамическое моделирование процессов движения электролита в межэлектродном пространстве, диэлектрических головках и патрубках подачи/отвода электролита.

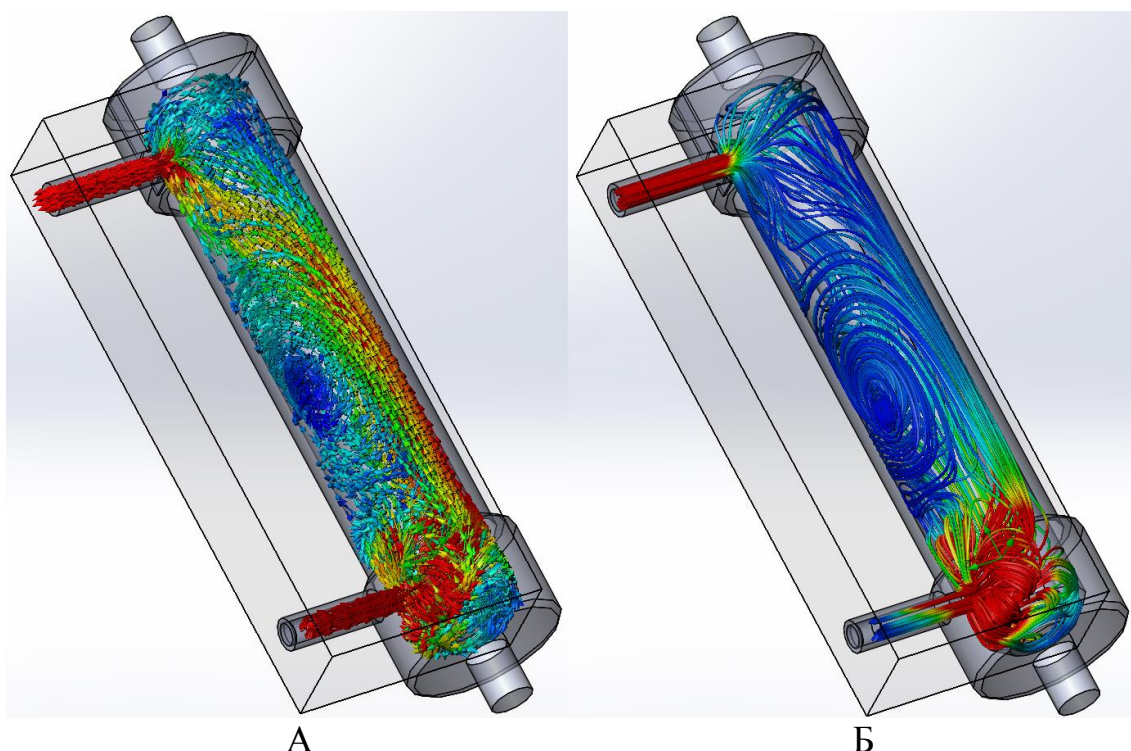


Рисунок 2 – Результаты гидродинамического моделирования скорости движения (А) и степень турбулентности потока электролита (Б) в проточном электролизере

Определена относительная и абсолютная скорость движения электролита, а также степень турбулентности потоков. Установлено, что благодаря особенностям конструкции электролизера появляется стабильная неравномерность потока электролита с образованием застойных зон и обратных течений. Из-за отсутствия турбулентного перемешивания (рис. 1Б) это приводит к обеднению прианодного слоя электролита по хлорид-ионам. В результате в этих зонах значительно ухудшаются условия работы оксидного рутениево-титанового покрытия анода, что приводит к увеличению анодного потенциала и ускоренному износу локальных участков цилиндрического анода.

Для решения этой проблемы были предложены изменения в нижней части электролизера. В модернизированной конструкции вода подается через два тангенциально расположенных патрубка уменьшенного диаметра (рис. 3).

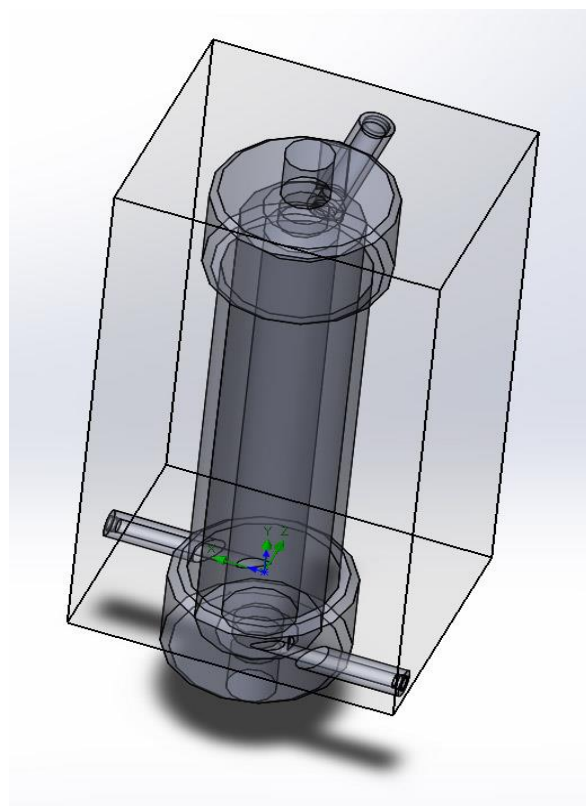


Рисунок 3 – Усовершенствованная модель проточного электролизера для получения растворов активного хлора прямым электролизом воды

Эти изменения затрагивают лишь нижнюю диэлектрическую головку, оставляя все остальные элементы конструкции неизменными. Таким образом, минимизируется стоимость подобной модернизации и упрощается ее практическое внедрение.

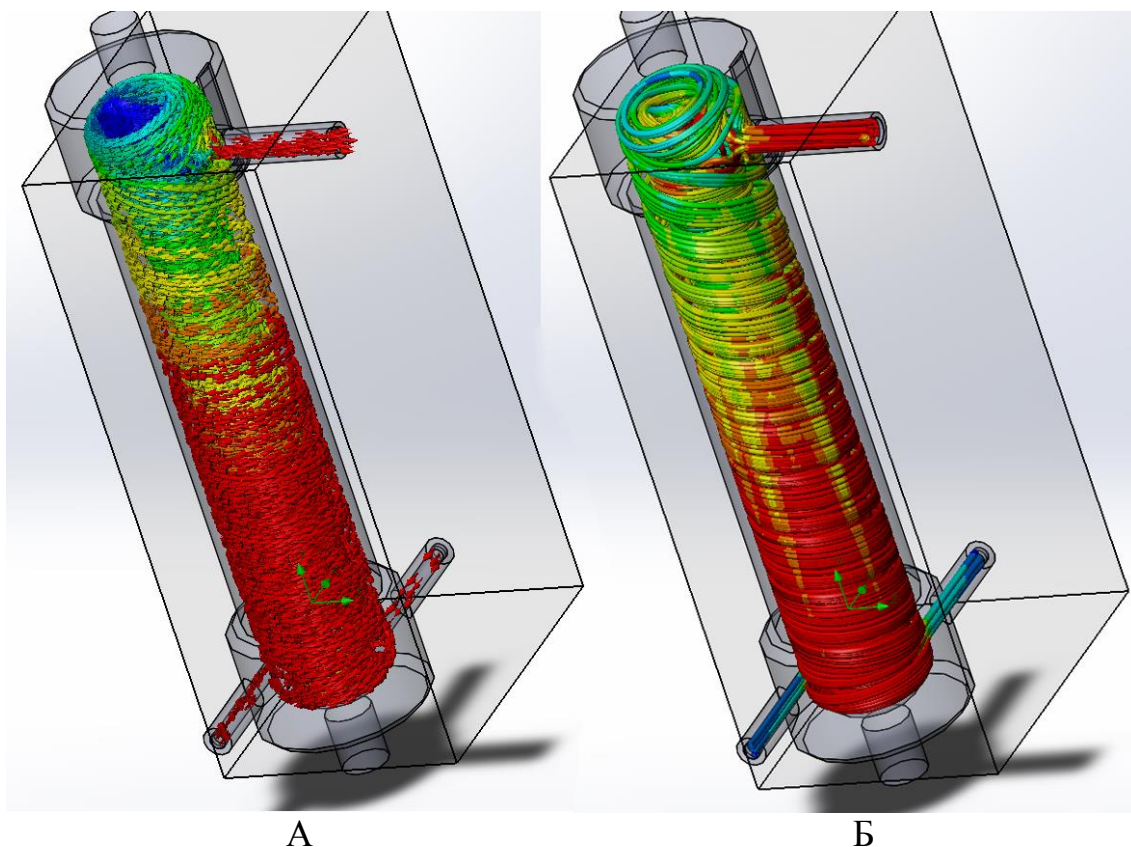


Рисунок 4 – Результаты гидродинамического моделирования скорости движения (А) и степень турбулентности потока электролита (Б) в модернизированном проточном электролизере

С помощью 3D-модели усовершенствованной конструкции было выполнено повторное гидродинамическое моделирование процессов движения электролита в межэлектродном пространстве, которое показало действенность предложенных мер. Методами вычислительной гидродинамики установлено, что двухпоточная тангенциальная схема подачи электролита в нижнюю диэлектрическую головку вызывает быстрое вихревое движение электролита по всей высоте электролизера (рис. 4А) со значительной турбулентностью (рис. 4Б).

Таким образом, предложенная модернизация полностью решает проблему неравномерного движения электролита, застойных зон и обратных течений, одновременно повышая выход по току целевого продукта за счет интенсивного перемешивания электролита.

ЛИТЕРАТУРА

1. White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, 5th Edition, Black & Veatch Corporation, 2010, 1062

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОПРЯЖЕННОЙ ИОННОЙ ДИФФУЗИИ В ИОНИТАХ

Одной из наиболее эффективных технологий водоподготовки является обессоливание воды ионным обменом. Промышленность выпускает многие типы синтетических ионитов. Они обладают специфичными адсорбционными и ионообменными свойствами, и в литературе есть данные по результатам исследования этих свойств [1,2]. Обычно определение параметров ионитов выполняются химико-аналитическими методами. Удобнее использовать нехимический метод кондуктометрии, При исследованиях ионитов в бинарных модельных растворах можно непрерывно и точно регистрировать меняющееся состояние системы. В [3] приведено теоретическое обоснование метода, позволяющего по электропроводности раствора $\text{NaCl}+\text{NaOH}$ с высокой точностью определять в динамике концентрации обоих компонентов в модельных экспериментах..

В настоящей работе планировалась отработка быстрого безреагентного метода определения динамики обменных процессов на примере слабоосновного анионообменника АН-2ФН..

Исследования выполняли в стальном реакторе (0,8 л) с небольшой порцией смолы при интенсивном перемешивании. Постоянную температуру $25\pm 0,5$ °С поддерживали от внешнего нагревателя на корпусе реактора. Сопротивление раствора измеряли проточным сенсором при постоянной общей концентрации смешанного раствора NaCl и NaOH , $C_{\text{SA}} = (C_{\text{S}}+C_{\text{A}})<0,04$ М.

При исследовании обменных процессов в модельных растворах образуются бинарные смеси с известной концентрацией. Это упрощает алгоритм определения концентраций Конечным результатом расчетного алгоритма является нелинейная зависимость доли NaCl в смешанном растворе, $\alpha_{\text{S}} = C_{\text{S}} / C_{\text{SA}}$, от его удельной электропроводности κ_{SA} .

Программа обработки данных для каждого значения удельной электропроводности находит такое значение α_{S} , когда совпадают с заданной точностью измеренная и теоретическая удельные электропроводности раствора.

Для изучения быстрых обменных процессов был разработан низкочастотный резистометр РСН, Прибор работает на частоте импульсного знакопеременного тока 4 кГц, с двухэлектродным проточным сенсором, дающим надежные показания в интервале сигнала $0,01\div 10$ кОм. В электронной схеме резистометра процессор формирует напряжение

$U_0 = 5 \pm 0,005$ В, которое поступает на два отдельных входа процессора, программно формирующий пары прямоугольных импульсов противоположной полярности, с нулевым суммарным током. В положительном импульсе тока измеряется падение напряжения на резисторе и программой вычисляется значение сопротивления раствора R_x :

Взвешенную порцию анионита (10 г) замачивали на 24 часа в 1 М растворе NaCl, промывали дистиллированной водой, и взвешивали. Далее ее быстро переносили в реактор, заполненный подготовленным к работе перемешиваемым раствором 0,6 л NaOH с концентрацией 0,04 М, и записывали динамику изменения сопротивления до установления обменного равновесия.

Первичные данные $R=f(\tau)$ обрабатывали компьютерной программой, формирующей функцию $\alpha_s = f(\tau)$. Эти результаты показаны на рис.1. На графиках можно выделить три участка.

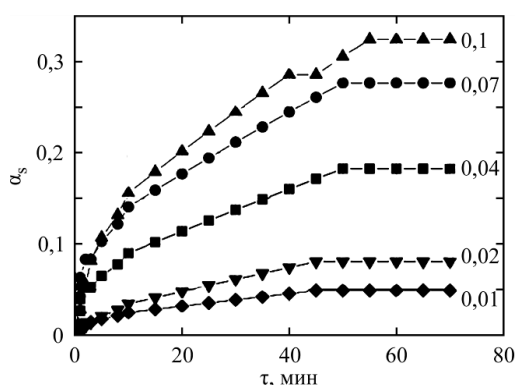


Рисунок 1 – Динамика регенерации анионита АН-2-ФН в ОН-форму растворами NaOH в области концентраций $C_{SA} < 0,1$ М (числа на графиках). Суспензионный режим процесса. (1% мас. твердой фазы во взвешенном виде в суспензии)

1 – Нелинейный начальный участок, где лимитирующим механизмом является торможение переноса в растворе вблизи границы раздела фаз. 2 – Горизонтальный конечный участок, отражающий состояние обменного равновесия. 3 – средний линейный участок.

2 – Линейный участок, который должен соответствовать лимитирующему действию диффузии в твердой фазе ионита. Здесь наклоны графиков $d\alpha_s/d\tau$ зависят от C_{SA} , так как диффузные потоки пропорциональны разности концентраций между фазами

Однако более интересно то, что графики линейны, т.е. потоки обоих ионов постоянны и не зависят от степени истощения ионита. Это кажется неверным, так как согласно уравнению Фика $j = -D \frac{dC}{dx}$, потоки должны уменьшаться по мере снижения градиентов.

В самом деле никакого противоречия нет. В твердой фазе под действием соответствующих градиентов концентрации dC/dx в системе

NaCl+NaOH движутся два потока анионов одинаковых зарядов параллельно, но в противоположных направлениях. В соответствии с требованием закона электронейтральности, оба потока должны двигаться с одинаковой скоростью. Это требование удовлетворяется тем, что градиенты концентрации обоих ионов изменяются синхронно, но в противоположных направлениях – в процессе обмена один из них растет, а второй уменьшается. При этом среднее значение диффузионного потока, общее для обоих ионов, остается одинаковым и постоянным, независимо от изменяющегося состава ионной среды в твердой фазе. Устанавливается общий эффективный коэффициент диффузии и градиенты концентрации обоих ионов, отличающиеся только знаком. А это как раз и означает постоянную скорость диффузии в соответствии с уравнением стационарной диффузии (1).

Этот механизм похож на известный механизм возникновения диффузионного слоя на границе между растворами простого электролита с разными концентрациями [4]. Ионные потоки в плоском диффузионном слое описываются уравнениями, включающими диффузионную и электромиграционную составляющие

$$j_+ = -D_+ \frac{dC_+}{dx} - \frac{z_+ F}{RT} \cdot (D \cdot C)_+ \frac{dE}{dx}; \quad j_- = -D_- \frac{dC_-}{dx} - \frac{z_- F}{RT} \cdot (D \cdot C)_- \frac{dE}{dx};$$

где D_+ , D_- – коэффициенты диффузии; C_+ , C_- – концентрации; z_+ , z_- – заряды ионов (с учетом знака). Интегрированием этой системы уравнений находят величину диффузионного потенциала и значение эффективного коэффициента диффузии $D_{EFF} = \frac{(z_+ + z_-)D_+D_-}{z_+D_+ + z_-D_-}$. Возникающий самопроизвольно

диффузионный потенциал (градиент напряженности электрического поля) $E_D = dE/dx$ замедляет поток более быстрых ионов и ускоряет поток более медленных. В результате в пограничном слое устанавливается некоторый эффективный коэффициент диффузии, одинаковый для обоих ионов (знак z_- здесь берется положительным):

Оба иона электролита, имеющие противоположные знаки, диффундируют против градиента концентрации в одном направлении и с равными скоростями, не нарушая закона электронейтральности. Отличие этого механизма от механизма ионных потоков в ионите состоит в том, что в диффузионном слое в одном направлении движутся ионы противоположных знаков, а в ионите – движутся ионы одного знака, но в противоположных направлениях. Равенство ионных потоков и коэффициентов диффузии в обоих объектах регулируется возникающим внутренним электрическим полем. В диффузионном слое скачок потенциала легко измеряется на границе, разделяющей два раствора.

Для сравнения были выполнены эксперименты на односторонней мембране МА-40, пропитанной в 1М NaOH и выдерживаемой в растворах NaCl 0.25, 0.5 и 1 М. Система моделирует единичное зерно ионита. Из рис.2 видно, что в поверхностном слое формируется равновесная концентрация ионов Cl^- , блокирующая процесс обмена. Полагая потенциал ХС-электрода

равным $E = (RT/F) \cdot \ln(C_C/C_P)$, где C_C/C_P – отношение концентраций ионов Cl^- в фазах смолы и раствора вблизи границы раздела, можно определить равновесные концентрации ионов Cl^- в смоле как $C_C = \exp(-E/(RT/F))$

..

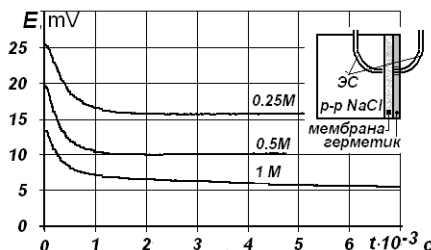


Рисунок 2 – Динамика изменения потенциала, измеренного электродом AgCl/Cl^- на границе мембрана-раствор. Числа на кривых – концентрация NaCl в растворе

Вычисленные значения C_C в отношениях C_C/C_P равны 0.002/0.25, 0.02/0.5, 0.14/1 М.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд.иностр.литературы. 1962. 432 с.
2. Dr. Inamuddin, Luqman, Mohammad (Eds.). Ion Exchange Technology I.. Theory and Materials. Editors: 2012. 550 p. Springer Netherlands
3. Koshel N.D., Kostyrya M.V. Acceleration of the ion exchange processes in weak electric fields. Part 1. Electrical conductivity of the regenerating binary mixture $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2018, Vol. 54, No.1 (Кондуктометрический метод количественного анализа двухкомпонентных растворов электролитов // Электронная обработка материалов. – 2017. – № 2 (Т. 53) – С. 103-109.)
4. Дж. Ньюмен. Электрохимические системы. Мир. М. 1977, 464 с.. (John.S.Newman. Electrochemical system. Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, USA. 1973).

УДК 544

Е.П. Гришина¹, д-р техн. наук,
Н.О. Кудрякова¹, канд. техн. наук,
К.В. Вагин², студент,
Л.М. Раменская¹, канд. хим. наук,
А.В. Агафонов¹, д-р хим. наук
¹ИХР РАН, Иваново,
²ИХР РАН, Иваново

ГИБРИДНЫЕ ИОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ/ГЛИНИСТЫЙ МИНЕРАЛ

Актуальной задачей электрохимической энергетики является разработка твердоподобных материалов с ионной проводимостью

(ионогелей), применение которых могло бы улучшить функциональные свойства и безопасность устройств при их эксплуатации, особенно при повышенных температурах. В связи с этим внимание исследователей обращено к ионным жидкостям, как электролитам с широким диапазоном жидкого состояния, отсутствием давления паров, характеризующихся также с высокой электропроводностью в сочетании с высокой химической, термической и электрохимической устойчивостью. Ионные жидкости (ИЖ), иммобилизованные в твердые нанопористые инертные матрицы, способны сохранять жидкоподобную динамику и подвижность ионов [1]. Вместе с тем, 3D матрица некоторых природных материалов способна удерживать значительные количества ионной жидкости без вытекания. В свете этих задач интенсивно исследуются природные алюмосиликаты бентонит (Б), монтмориллонит (М), каолинит (К), галлуазит (Г).

В данной работе получены и исследованы гибридные наноматериалы на основе ионной жидкости дицианамида 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIm][CN)₂N], Merk, for synthesis, M=205.26 г/моль), структурная формула которой приведена на рис.1.

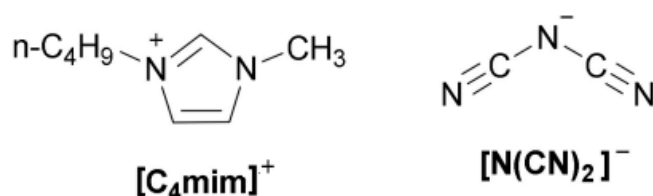


Рисунок 1 – Структура катиона и аниона исследуемой ионной жидкости

В качестве нанопористой 3D матрицы использовали глины, характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1– Глины, использованные для получения гибридных наноматериалов на основе ионной жидкости [BMIm][CN)₂N]

Глина	Монтмориллонит K10	Бентонит	Галлуазит
Производитель	Acros organics	Aldrich	Aldrich
Химическое название	Montmorillonite K-10	Nanoclay, hydrophilic bentonite	Halloysite nanoclay
Формула	Al ₂ H ₂ O ₁₂ Si ₄	H ₂ Al ₂ O ₆ Si	H ₄ Al ₂ O ₉ Si ₂ × 2H ₂ O
Молекулярный вес, г/моль	360.3	180.1	294.2

Гибридные наноматериалы получали механохимическим способом - путем прямого смешивания компонентов с применением вибровоздействия и ультразвука при молярном соотношении компонентов ИЖ:глина 2:1 (с галлуазитом), 2:1 (с монтмориллонитом) и 1:1 (с бентонитом).

Были измерены и обсуждены физико-химические свойства полученных систем в сравнении с исходной ионной жидкостью: температуры деструкции (термогравиметрический анализ), стеклования (метод дифференциальной сканирующей калориметрии) и температурные зависимости удельной электропроводности (кондуктометрия) в диапазоне от -20°C до 80°C. Установлено, что структурные различия алюмосиликатной 3D матрицы рассматриваемых глин слабо влияют на термохимические параметры исследуемой ионной жидкости, но вносят вклад в температурную характеристику электропроводности. При этом следует отметить, что в области отрицательных температур проводимость композита может превышать проводимость [BMIm][(CN)₂N].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-12012 мк

ЛИТЕРАТУРА

1. Le Bideau, J. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials / J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux //Chem. Soc. Rev., 2011, 40, 907–925.

А.В. Агафонов¹, А.С. Краев¹,
В.К. Иванов², А.Е. Баранчиков²

¹Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН, Иваново,

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва
ava@isc-ras.ru

ОКСИДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ-ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ И ЭЛАСТОМЕРОВ

Электрореологические жидкости и эластомеры-перспективный класс электроадаптивных материалов, вязкопластические или вязко-упругие свойства которых изменяются под действием внешних электрических полей. Среди факторов, которые могут оказывать существенное влияние на физико-механические характеристики электрореологических жидкостей и эластомеров в электрических полях важными являются диэлектрические, вязко-эластичные характеристики несущей диэлектрической среды и поляризационные характеристики наполнителя.

В докладе рассмотрены новые подходы для получения высокополяризуемых наночастиц оксидов титана, церия, марганца и вольфрама методами мягкой химии в плане их применения в качестве перспективных наполнителей электроадаптивных материалов. Обсуждены особенности влияния структуры и фазового состава наноматериалов на их взаимодействие с электрическими полями. Приведены экспериментальные результаты, характеризующие количественные характеристики электрореологических эластомеров и жидкостей при их циклическом нагружении в условиях наложения электрических полей различной интенсивности.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ

POROUS GLASS-CERAMIC MATERIAL FROM ALKALI ACTIVATION AND SINTERING OF CLAY WITH WASTE GRANITE RUBBLE MIXTURES

Porous glass-ceramics represent a very interesting class of materials due to high surface area and permeability, low density, and specific heat, high thermal and high chemical resistance. In addition, unlike polymeric foams, porous glass-ceramics are nonflammable and flame resistant, chemically inert and not toxic [1,2].

In Europe, about 2.5 million tons of waste is generated per year, of which about a third is construction waste [3]. Waste containing silicate components are widely used in the manufacture of porous ceramic materials. This is achieved by their alkaline activation and firing [4].

The approach, applied in this work for obtaining a porous ceramic material, combined alkali activation and firing clay with the waste of granite rubble (Mikashkevichi RUPP "Granit") at a low firing temperature (950 °C) is proposed. After alkaline activation of the mixture, its swelling occurred without the use of foaming additives. The composition of clay from various deposits ("Haidukovka", "Osetki", "Kustiha", "Lukoml") influence the process of expansion. The clay "Kustiha" in its composition is the most optimal, as it contains free quartz (16-22%) and a small amount of aluminum oxide (6-10%).

Using sodium hydroxide when mixing the mixture leads to alkaline activation of its components during drying at 60-80 °C for 1-2 hours. Finally, a sintering treatment was applied at 800-1000 °C, using a heating rate of 10 °C/min and a holding time of 1 h.

To study the composition and properties of the obtained porous glass-ceramic materials used thermogravimetric analysis (DTA/TGA), Fourier transform IR spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and other.

REFERENCE

1. A. Rincon, et al. / J. Chem. Technol. Biotechnol., 91 (2016) 1946–1961.
2. A.M. Rashad / Constr. and Build. Mater., 170 (2018) 757-775.
3. F. Puertas, et al. / Ceramics-Silikaty, 59 (2015) 202-210.
4. P.R. Monich, et al. / J. Cleaner Production, 188 (2018) 871-878.

НАНООКСИДЫ МЕТАЛЛОВ – НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Оксиды металлов и кремния являются важным классом гетерогенных катализаторов из-за их высокой прочности, экологичности, простоты в эксплуатации, легкодоступности и низкой стоимости. За счет развитой удельной поверхности и наличия активных центров различной природы и силы оксиды металлов позволяют регулировать скорость и направление протекания химических реакций¹.

Нами было изучено влияние наноксидов металлов и кремния на реакции Биджинелли, Кневенагеля, Ганча, Вильямсона и др. В качестве катализаторов исследованы осажденные оксиды Mg, Ti, Si, Al, а также смешанные оксиды Ti-Si, Ti-Al, Si-Zr различного состава и морфологии («ядро-оболочка», соосажденные, гибридные ксерогели, полученные методом золь-гель)^{2,3}. Наноразмерные оксиды имеют удельную поверхность 200-600 м²/г.

4-Арилзамещенные дигидро(азоло)пиримидины – продукты мультикомпонентной реакции Биджинелли, обладают антибактериальной, антивирусной, антигипертензивной и противораковой активностью, вследствие чего представляют интерес как для органической, так и для медицинской химии. Важной задачей является получение энантиомерно чистых 4-арилзамещенных дигидропиримидинов, так как активность энантиомеров может быть либо разнонаправленной, либо различаться в десятки и сотни раз.

Показано, что наноразмерные оксиды металлов и кремния – это новый инструмент влияния не только на хемо-, но и на стереоселективность реакции Биджинелли (схема 1, таблица)⁴.

В качестве хиральных индукторов использовались производные 4-гидроксипролина (схема 2), как уже известные (соединение 5), так и неописанные ранее (соединения 6,7).

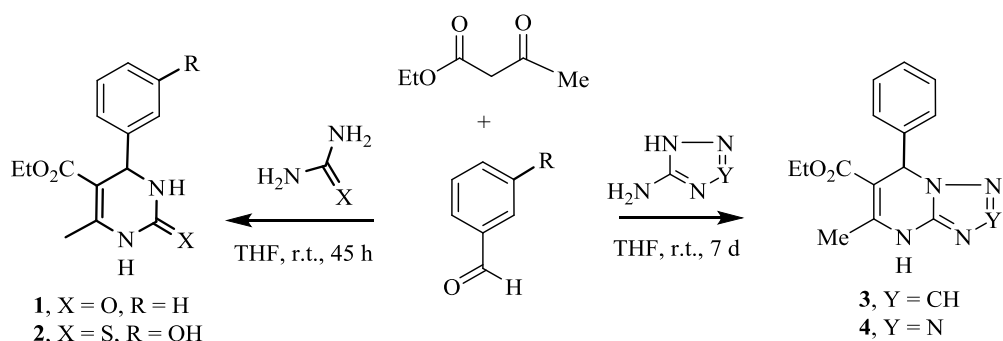


Схема 1

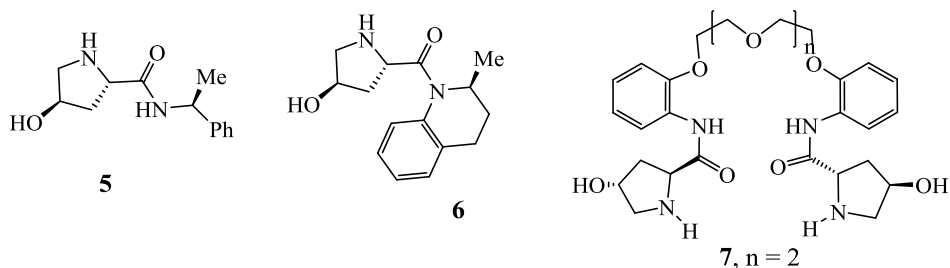


Схема 2

Таблица 1 – Некоторые результаты использования наноксидов в асимметрическом синтезе Биджинелли

Продукт	Хиральный индуктор	Наноксид	<i>Ee</i> , %	Выход, %
1	5	Без оксида	39	29
		TiO ₂ -SiO ₂ , Ti/Si = 1/1	66	92
		ZrO ₂ -SiO ₂ , Zr/Si = 1/1	72	44
1	6	Без оксида	54	13
		ZrO ₂ -SiO ₂ , Zr/Si = 1/2	70	15
		ZrO ₂ -SiO ₂ , Zr/Si = 1/4	76	15
1	7	Без оксида	8	2
		SiO ₂	33	2
2	6	Без оксида	22	2
		ZrO ₂ -SiO ₂ , Zr/Si = 1/1	76	14

Мы предполагаем, что ключевой ролью наноксида является создание дополнительных стерических затруднений в переходном состоянии асимметрической реакции, что благоприятствует образованию в результате реакции (*R*)-энантиомера соединения **1** (рисунок). При этом сам хиральный индуктор, например, соединение **5** не координируется поверхностью оксида, что подтверждено данными ИК спектроскопии.

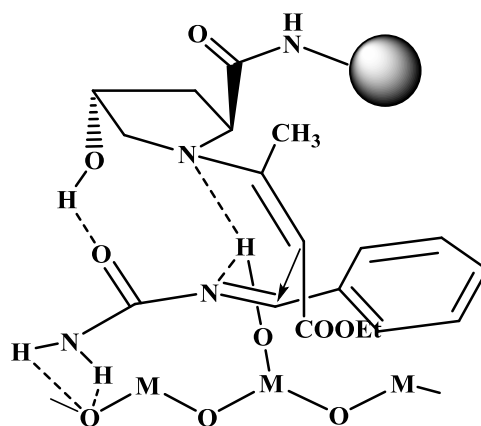


Рисунок 1 – Возможное переходное состояние в асимметрической реакции Биджинелли в присутствии индуктора 5 и нанooksида

Разработан новый метод синтеза соединения **3** (схема 1) – селективного и малотоксичного противотуберкулезного агента, при кипячении в минимальном количестве воды в присутствии наноразмерного TiO_2 , который может быть использован многократно.

Исследовано влияние нанooksидов металлов и кремния на синтез бензилиденовых интермедиатов лекарственных препаратов нифедипин и фелодипин, получаемых по реакции Кневенагеля (схема 3). Разработаны методы получения соединений **8**, **9** в присутствии нанooksидов SiO_2 и Al_2O_3 с выходами 88–97%.

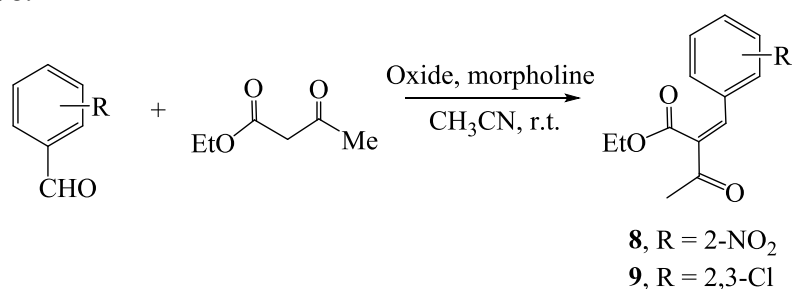


Схема 3

Показано, что в присутствии наноразмерных оксидов SiO_2 , Al_2O_3 – TiO_2 или MgO – SiO_2 повышается хемоселективность трехкомпонентной реакции Ганча (схема 4, синтез нифедипина **10**). Наблюдается практически 100%-ная конверсия исходного *o*-нитробензальдегида. При этом выход соединения **10** превышает 94%, что открывает перспективу для разработки новой технологии получения нифедипина (коринфара), известного кардиотропного препарата.

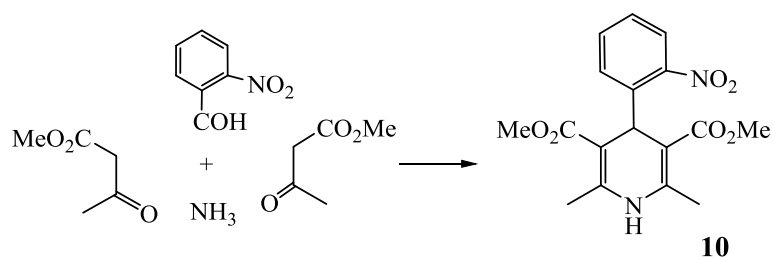


Схема 4

Синтез биологически активных соединений выполнен при финансовой поддержке РФФ (№ 15-13-00077П), синтез наноразмерных оксидов и исследование их каталитических свойств выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-53-00026_Бел_а) и БРФФИ (грант № X18P-032).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.А. Титова, О.В. Федорова, Г.Л. Русинов, В.Н. Чарушин. Успехи химии, 2015, 84 (12), 1294–1315
2. А.Н. Мурашкевич, А.С. Лавицкая, О.А. Алисиенок, И.М. Жарский. Неорганические материалы, 2009, 45 (10), 1223–1229
3. A.N. Murashkevich, O.A. Alisienok, I.M. Zharskiy, E.K. Yukhno. J. Sol-Gel Sci., 2013, 65, 367–373
4. Y.A. Titova, D.A. Gruzdev, O.V. Fedorova, O.A. Alisienok, A.N. Murashkevich, V.P. Krasnov, G.L. Rusinov, V.N. Charushin. ХГС, 2018, 54(4), 417–427

УДК 669.531.221

Ю.П. Зайков¹, проф., д-р хим. наук,
А.С. Холкина¹, канд. хим. наук,
П.А. Архипов², канд. хим. наук,
Ю.Р. Халимуллина², канд. хим. наук
¹УрФУ, Екатеринбург,
²ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург
a.kholkina@mail.ru,
arh@ihite.uran.ru

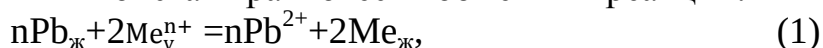
ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО СВИНЦА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В промышленных масштабах металлический свинец получают двумя методами: пирометаллургическим и электрохимическим из водных растворов. Существенными недостатками пирометаллургического способа являются: значительное газовыделение и пылеунос, обусловленные высокими температурами и летучестью свинца и его соединений, большой расход реагентов (щелочей, селитры и хлоридов), необходимость тщательного лабораторного контроля для определения нужных количеств реагентов, потеря ценных металлов с отработанными плавами, сложность регенерации и утилизации расходных материалов. Природоохранные мероприятия, связанные с пирометаллургическими технологиями, весьма дороги, требуют большого расхода электроэнергии. Электролитическое получение свинца в промышленных масштабах производится в растворах кремнефтористоводородной, борфтористоводородной и сульфаминовой кислот. Основными недостатками данного способа являются низкие

плотности тока и вероятность пассивации анодов соединениями металлов-примесей.

В данной работе представлена технология электрохимического получения чистого свинца в хлоридных расплавах. С целью разработки научных основ технологии электрохимического получения свинца, были проведены следующие исследования. Методом э.д.с. измерены равновесные потенциалы сплавов Pb-Sb в интервале температур 723-923 К при содержании свинца в сплавах от 20 до 95 мол. %. Политермы э.д.с. сплавов $E = f(T)$ имеют прямолинейный вид и описываются линейными уравнениями. Рассчитаны активность и коэффициенты активности свинца и сурьмы в сплавах. В области концентраций от 1,0 до 0,7 мольных долей свинца в сплаве коэффициент активности f_{Pb} близок к единице во всем интервале исследуемых температур. При дальнейшем уменьшении концентрации свинца в системе свинец-сурьма происходят незначительные отрицательные отклонения от закона Рауля. Для сурьмы в сплавах наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения. Во всем интервале исследуемых концентраций и температур коэффициент активности сурьмы меньше единицы ($f_{Sb} < 1$).

Проведена теоретическая оценка возможности применения электрохимического способа получения чистого свинца в хлоридных расплавах. По данным [1] об электродных потенциалах свинца, сурьмы и висмута в расплаве $KCl-PbCl_2$ и активностей компонентов в жидких сплавах свинца с сурьмой и висмутом рассчитаны равновесные концентрации ионов примесей (мол.%), переходящих из свинца в электролит при 500°C. Расчет произведен из величины констант равновесия обменных реакций:



при условии, что анодная плотность тока не превышает предельную диффузионную плотность тока по примеси (Me) – квази-термодинамический режим. Концентрации примесей в исходном свинце составляют (мол.%): Sb – 2,0; Bi – 3,0. Расчеты проводили для концентраций накопления указанных электроположительных примесей в анодном свинце в количестве 10, 50 и 80 мол.%. Из расчетов следует, что равновесие реакции (1) для сурьмы и висмута смещено вправо. Электродные потенциалы этих металлов более электроположительные по отношению к Pb/Pb^{2+} . Коэффициенты разделения свинца и сурьмы в зависимости от изменения содержания сурьмы от 10 до 50 мол.% меняются в пределах от $3 \cdot 10^5$ до $7 \cdot 10^5$, разделения свинца и висмута в зависимости от изменения содержания висмута от 10 до 80 мол.% меняются в пределах от $5 \cdot 10^6$ до $9 \cdot 10^6$.

Для выяснения механизма анодного растворения сплавов Pb-Sb-Bi в расплаве $PbCl_2(50)-KCl(50)$ в интервале температур 723-803 К методом отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме получены анодные поляризационные кривые данных сплавов. На концентрационных и температурных зависимостях наблюдаются характерные участки. На начальных участках при увеличении плотности тока

поляризация меняется незначительно в пределах нескольких милливольт от равновесных значений. При достижении определенных плотностей тока происходит сдвиг потенциала в положительную область. Установлено, что растворение сплавов Pb-Sb-Bi протекает в условиях диффузионной кинетики с лимитирующей стадией массопереноса со стороны сплава.

Экспериментальные исследования электрохимического получения чистого свинца провели в электролизере оригинальной конструкции. Аппарат содержит, помещенную во внутреннюю часть корпуса электролизера пористую керамическую диафрагму, выполненную в виде тигля. Внутри тигля помещен жидкий чистый свинец, как отрицательный электрод. Другой жидкометаллический электрод (анод) размещен между корпусом и диафрагмой. Диафрагма изготовлена плазменным напылением порошка корундовой керамики с объемной пористостью, проницаемой для расплавленного солевого электролита, но непроницаемой для металлического свинца и его сплавов. Пores керамической диафрагмы заполнены расплавом $KCl-PbCl_2$. Использование диафрагмы из керамики с заданной объемной пористостью, позволяет определять плотность тока электролиза при заданной величине тока и, соответственно, контролировать качество очистки металлов. Конструкция характеризуется малыми междуэлектродными расстояниями, что существенно снижает удельный расход электроэнергии из-за уменьшения напряжения между электродами.

Содержание металлов-примесей в исходном сырье, мас. %: сурьма – $1,0 \div 2,0$; висмут $2,0 \div 3,0$. Температура процесса составляла $500^\circ C$. По мере ведения электролиза, катодный свинец накапливался внутри пористого тигля, а анодный сплав обогащался по содержанию в нем сурьмы и висмута. Катодный выход по току равнялся 100% в расчете на двухэлектронную электродную реакцию. Содержание примесей в катодном свинце зависит от степени извлечения свинца из анодного металла, при прочих равных условиях ведения процесса. В том случае, когда извлечение свинца ведется в интервале от 40% до 60% от исходной массы свинца в анодном металле, содержание сурьмы и висмута в катодном продукте находится на уровне $0,0005-0,001$ мас.%, при увеличении извлечения свинца до 80-90% содержание сурьмы и висмута в катодном свинце увеличивается до пределов $0,004-0,008$ мас.%, дальнейшее увеличение извлечения металла до значений лежащих в интервале 95-98% увеличивает содержание сурьмы и висмута до $0,04-0,08$ мас.%. Таким образом, в зависимости от параметров ведения процесса электрохимического извлечения свинца в расплавленных электролитах с жидкометаллическими электродами можно получать свинец с определенным содержанием сурьмы и висмута в катодном металле.

Использование данной конструкции электролизера для получения свинца позволят в одном аппарате, используя псевдопотенциостатический режим получать металл, с контролируемым содержанием примесей, соответствующий марке С0 по ГОСТ 3778-98 (содержание свинца не менее

99,992 мас. %, соответственно). Энергетические затраты при плотности тока 0,3 А/см² составили 0,5 кВт·час/кг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Холкина, А.С. Электродные потенциалы сурьмы и висмута в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца / А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, Н.Г. Молчанова // Первая международная конференция по интеллектоёмким технологиям и энергетике: Сб. докл. – Екатеринбург: Издательский дом «Ажур», 2017. - С.784-786.

Dmitrieva M.V., Zolotukhina E.V.,
Gerasimova E.V., Dobrovolskiy Yu.A.
Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka

KINETIC FEATURES OF MEDIATOR BIOELECTROCATALYTIC OXIDATION OF GLUCOSE BY «CRUDE» BACTERIAL EXTRACTS

Bioelectrocatalytic processes are one of the most interesting objects in modern electrochemistry. High selectivity and sensitivity of biocatalysts to the large number of substrates as well as evident perspectives of their use in sensors and fuel cell applications are the main reason of such interest. Bioelectrocatalytic systems can be divided into two types: enzymatic fuel cell working on pure enzymes and microbial fuel cell. However, the main problem of obtaining pure enzymes is a very complicated and long procedure of their synthesis and purification and short lifetime period, which considerably restricts of their application in real systems due to an economic inexpediency. The production of microbial catalysts is quite simple in comparison, but the lifecycle and stability of the microbial fuel cell are restricted and moreover, the waste products in the electrolyte can affect on the electrochemical cell operation. So, the combination of advantages of pure enzymes and microbial fuel cells looks very attractive for practice. Such combination can be realized by the use of protein extracts obtained from microbial cells.

In our previous work [1] the idea of the use of "crude" protein extract in biocatalytic reaction has been already checked.

"Crude" protein extract of microbial cells was studied as a bioelectrocatalyst in glucose oxidation reaction. Such extract obtained from *Escherichia coli* BB culture was considered in this work as a model system containing all enzymes of bacteria lifecycle. This system demonstrated the mediating mechanism of interaction with an inert glassy carbon electrode in buffer solution with glucose as a substrate. This work is dealing with study of influence of some experimental conditions (temperature, co-enzyme content, mediator content, substrate content and enzyme content) on bioelectrochemical activity of crude extracts obtained from culture of *E.coli* BB in glucose oxidation reaction. The obtained experimental data allowed to establish the kinetic features of the mediator oxidation of glucose

by «crude» extracts. Reaction rate constant, k , calculated from the slope of the initial part of the kinetic curve (Fig. 1) was $0.06 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. When studying the effect of substrate concentration (glucose) on the initial reaction rate, it was found that the resulting dependence of the reaction rate on the glucose concentration is typical for the case of substrate inhibition.

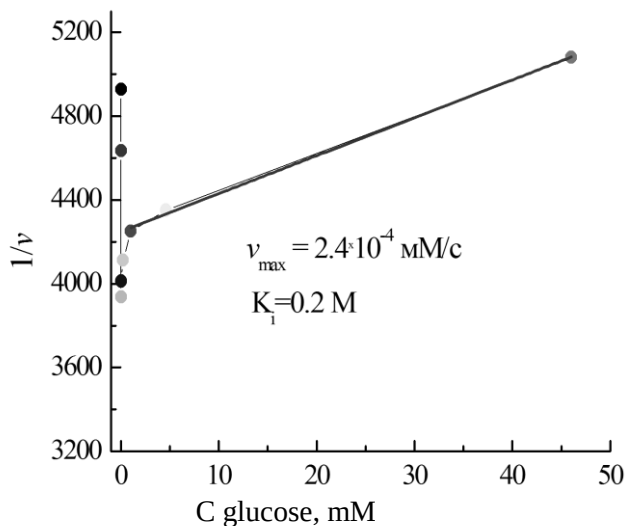


Figure 1 – The influence of concentration of substrate (glucose) on bioelectrocatalytic reaction with the participation of the "crude" bacterial extracts

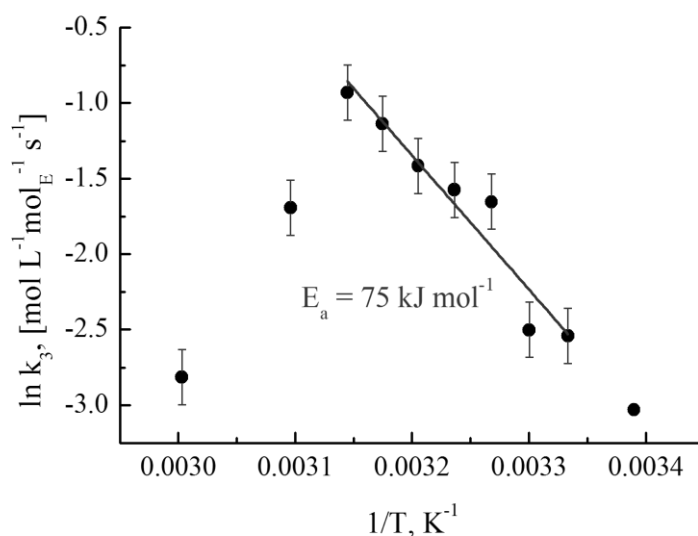


Figure 2 – Dependence of the rate constant of glucose oxidation reaction on temperature

The estimated value of the substrate inhibition constant was 0.2 M. The study of kinetic curves in the temperature range from 27 to 60 °C allowed us to obtain the activation energy value for the optimal pH value and buffer composition. Fig. 2 demonstrates the dependence of the rate constant k on temperature. Obtained extracts were also tested in asymmetric fuel biocells with various design. It was shown that specific power density of these cells depends

strongly not only type of extract and used fuel, but also on the materials of the structural part of the cell as well as its design. Obtained results indicate the perspective of further research and practical application of a new type of bioelectrocatalyst.

This work was supported by the Grant of the President of the Russian Federation № SP-2619.2018. This study was carried out with the use of resources of Competence Center of National Technology Initiative in IPCP RAS.

REFERENCES

1. M. Dmitrieva, E. Zolotukhina, E. Gerasimova, A. Terent'ev, Yu. Dobrovolskii, Dehydrogenase and electrochemical activity of *Escherichia coli* extracts, Applied Biochemistry and Microbiology. 53 (2017) 458-463.

УДК 544.228 + 537.9

Ю.А. Деева^{1,2}, Т.И. Чупахина², Н.В. Мельникова¹,
А.А. Мирзорахимов¹, В.В. Горин¹

¹Уральский Федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург

²Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{NiO}_4$ типа K_2NiF_4 , ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), имеющие тетрагональную структуру (пр. гр. $I4/mmm$ (№ 139)) обладают комплексом функциональных свойств, обуславливающих их применение в различных областях науки и техники [1-3].

Настоящая работа посвящена синтезу твердых растворов $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$ по прекурсорной методике и получению керамических образцов на их основе, а также определению их кристаллохимических параметров и исследованию их свойств методом импеданс-спектроскопии.

Исходными реагентами для синтеза $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$ служили чистые $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{CO})_3$, NiO и CoO . Нитраты растворяли в воде, оксиды – в небольшом избытке концентрированной азотной кислоты, после чего растворы смешивали. В полученный раствор добавляли трехкратный избыток органической добавки – цитрат аммония 2-замещенный. Процесс пиролиза осуществляли при 200°C . Тонкодисперсный продукт, полученный после сгорания органической составляющей, выдерживали при 700°C в течение 4 ч, затем при 950°C в течение 6 ч, далее прессовали и прокаливали при 1200°C .

Процесс фазообразования завершается при температуре $950\text{-}1000^\circ\text{C}$ в течение 4-6 час. Состав полученных образцов контролировали при помощи автодифрактометра марки Shimadzu XRD-7000 S с выдержкой 5 секунд в

точке. Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы оксида $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$ приведены на рисунке 1.

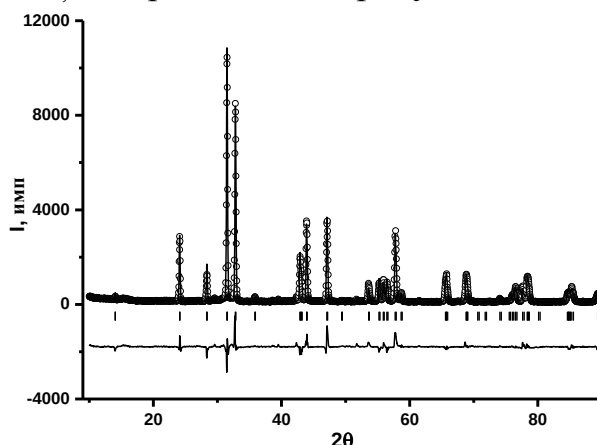


Рисунок 1 – Экспериментальная, теоретическая и разностная дифрактограммы $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$

На дифрактограмме порошка $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$, (рисунок 3) присутствуют только рефлексы основной фазы, примеси не обнаружены, что свидетельствует о завершении процесса фазообразования.

Кристаллохимические параметры сложного оксида $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Кристаллохимические параметры твердого раствора $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$

<i>Образец</i>	$\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$
<i>Параметры ячейки</i>	
$a = b, (\text{\AA})$	3.82242
$c, (\text{\AA})$	12.71501
$V, (\text{\AA}^3)$	185.777
<i>Межатомные расстояния</i>	
Ni/Co-O1(x4)	1.91121(8)
Ni/Co-O2(x2)	2.291(17)
La/Ca-O1(x4)	2.6021(17)
La/Ca -O2a(x4)	2.7534(32)
La/Ca -O2b(x1)	2.3004(167)
T	0.98
GII	0.3909

В работе [4] показано, что фазообразование твердых растворов на основе никелата лантана завершается при 1000°C . В температурном интервале $950\text{--}1100^\circ\text{C}$ замещающий катион входит в структуру оксида, а спекание при 1200°C приводит к получению образца, в котором отсутствуют магистральные поры.

Рисунок 2 (I) представляет собой РЭМ-снимок поверхности таблетки образца $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$, отожженной при 950°C . Образец содержит магистральные поры. При 1200°C имеет место интенсивный процесс спекания. Диаметр таблетки резко уменьшается (с 20 мм до 15 мм), а РЭМ-снимок образца (II) свидетельствует об отсутствии магистральных пор.

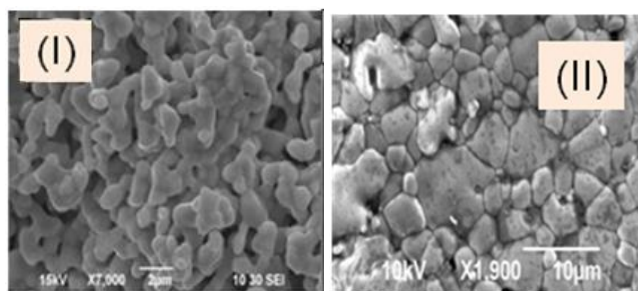


Рисунок 2 – Поверхность керамических образцов $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$
I - Поверхность образца, полученного по прекурсорной технологии, обработанного при 950°C ; II - Поверхность образца, полученного по прекурсорной технологии, обработанного при 1200°C

Образец, полученный при 1200°C (рисунок 2 (II)) является однофазным и не содержит магистральных пор. Поверхность таблетки равномерная, представляет собой спеченные агломераты плотноупакованных кристаллов. Размер зерна колеблется в пределах 5 до 20 мкм.

Проанализированы результаты влияния частоты электрического поля на диэлектрические свойства материалов (рисунок 3).

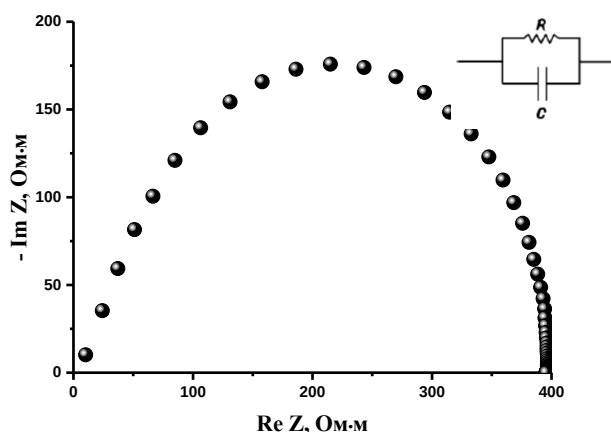


Рисунок 3 – Годограф импеданса ячейки с образцом $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$

Годограф импеданса ячейки с образцом представляет собой реальный диэлектрик с утечкой, т.е. емкость представляет емкость диэлектрика (геометрическую), а R - сопротивление «утечки».

На рисунке 4 приведены частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамики $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$.

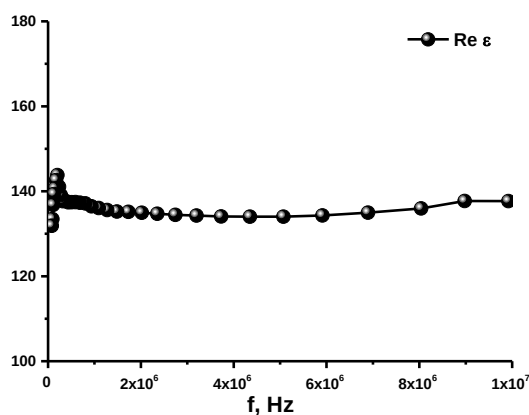


Рисунок 4 – Спектры диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамики $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$

Керамика $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ характеризуется значением вещественной части комплексной диэлектрической проницаемости $\text{Re } \varepsilon \sim 140$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta \sim 0-40$, почти не зависящим от частоты электрического поля в интервале от 10^3 до 10^7 Гц.

Таким образом, можно сделать вывод, что был получен газоплотный образец, состава $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$. Данная керамика представляет собой реальный диэлектрик с утечкой. Значение диэлектрической проницаемости имеет довольно высокое значение порядка 10^2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного плана ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А16-116122810209-5).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chen-Yang Shi* Structural, magnetic and dielectric properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) / Zhong-Bo Hu, Yong-Mei Hao. – Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – P. 1333-1337.
2. *Chupakhina T. I.* New Ways to Synthesize Multifunctional Ceramics $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ / Gyrdasova O. I., Vladimirova E. V., Samigullina R. F. – ЖХХ. – 2015. – Т. 60. – № 10. – С. 1299–1307.
3. *Chupakhina T.I.* Synthesis, structural characteristics and dielectric properties of a new K_2NiF_4 -type phase $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ / Melnikova N.V., Gyrdasova O.I. – J. Alloys Compd. – 2016. – V.670. – P. 105-112.

UDC 544.77.051; 553.9.15; 664.8.014/019

V.I. Vorobyova¹, PhD,
M.I. Skiba², PhD

¹National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kiev

²Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro

“GREEN” SYNTHESIS OF SnO_2 NANOPARTICLES

Recently one of important research field was nanoscience which contains emerging technologies with interdisciplinary fields like physics, chemistry,

biology, material science, and medicine. There was major need for eliminating harmful reagents and to provide efficient green synthesis of nanoparticles was mostly used. Bio-directed synthesis of nanoparticles shows valuable interest to various research fields such as biologists, chemists, materials scientists and also to find greener methods of inorganic material synthesis. Transition metal nanoparticles were gaining importance due to their phyto-synthesizing property which resulted in biocompatibility, low toxicity, green approach and environmental friendly nature. SnO₂ nanoparticles has a direct optical band gap of 2.5–3.4 eV energy due to it can act as a p-type semiconductor metal. The SnO₂ NPs were applied in the area of solid state gas sensor, solar cells, rechargeable Li batteries and optical electronic devices. The success in many of its technological applications depends on crystalline SnO₂ with a uniform nanosize pore structure [13]. Efforts toward the development of tin oxide nanomaterials with high sensitivity, excellent selectivity, quick response and recovery behavior to gases has increased over years.

There are many methods like energy ball milling method, homogeneous precipitation, hydrothermal, sonochemical, solvothermal, microemulsion and sol-gel for synthesizing SnO₂ nanoparticles. But these methods lead to some toxic effects to the environment and human health due to the effect of usage of toxic solvents and chemicals.

Green synthesis of metal oxide nanoparticles is an area of interest having significant focus in present scenario with important objective of facilitating the manufacture of nanotechnology based products eco-friendly and safer for all beings with sustainable commercial viability. However some surfactants are toxic and lead to impurities in the final product and hamper the application of these nanomaterials in electronic and sensing devices. The surfactants have to be removed by burning the samples at higher temperature to improve thermal stability and the purity of the tin oxide for catalysts and electrochemistry.

Antioxidants play an important role in the functioning of all bio systems. In biological systems; free radicals are generated due to interaction of biomolecules with molecular oxygen which results in the degradation of biomolecules. The antioxidant activity of the synthesized sample is explored by monitoring the total antioxidant capacity. The total antioxidant capacity of the extract was assessed with the help of the phosphomolybdenum method, which is based on the recovery of Mo (VI) to Mo (V) by means of the extract and, consequently, the formation of a green phosphate complex/Mo (V) at an acidic pH value.

Our objective in this work is to reduce tin chloride to tin oxide nanoparticles using a biomaterial that addresses two major factors, the need for the biomaterial to be environmentally benign and produce no toxic industrial waste and for it to be cost-effective and easily produced.

To achieve this goal, the authors solved the following tasks: – to obtain an aqueous grape skin extract (GSE) in conditions of a short-term action of low-temperature plasma discharge and to study its componential composition and antioxidant properties;

– to determine the conditions for obtaining nanosized mono- (SnO_2)NPs with the help of plasmochemically obtained aqueous/ ethanol (EtOH) grape skin extracts.

For synthesis of SnO_2 nanoparticles we choose ethanol (EtOH)/water extract which contains high nutritive value in it, because SnO_2 was one of the high sensitivity materials for sensor applications that too mainly towards reducing gases.

$\text{SnCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was procured from sigma Aldrich. All glass wares were cleaned with aqua regia and rinsed several times with de-ionized water. 30 ml of bidistilled water and 20 ml EtOH were added to 1 g of dry grape skin powder and stirred. The resulting mixture was placed in a plasmochemical reactor. The scheme and the principle of the plant operation are given in [1]. The mixture was treated for 5 minutes (at the amperage of $I=120$ mA and $P=0.8$ MPa), cooled and filtered. To the 20 mL of ethanol (EtOH)/water extract, 80 mL of stannous chloride solution was mixed.

A wide range of compounds was found in the plasmochemically obtained aqueous extract of the grape skin extract. The present phenolic acids, namely: gallic acid (9.1 %), hydroxymethylfurfural (4.7 %), 3,4-dihydroxybenzoic acid (4.5 %), 4-hydroxybenzoic acid (3.2 %), 3,4-dioxybenzoic acid (2.2 %); anthocyanins (34 %) structurally representing glycosides at the 3-position anthocyanidins: malvidin, delphinidin, petunidin, peonidin and cyanidin. The flavonol group is represented by quercetin and its derivative quercetin-3-O-glucoside. The extract contains catechin, epicatechins and epicatechin gallate. The obtained data testify to the presence of antioxidant properties in the plasmochemically obtained grape skin extract. The total antioxidant activity is 571 ± 1.38 mg of AsA/g of the extract.

The formation of SnO_2 nanoparticles was monitored with the help of UV–visible spectroscopy. The absorbance of the reaction was recorded from 200 to 800 nm. This shows the clear Surface Plasmon Resonance (SPR) with the absorbance at the peak range of 224 nm (Fig. 1). Also the SPR value was compared with the literature [2-3], it clearly confirms the formation of SnO_2 nanoparticles. For semiconducting materials (SnO_2 NPs), the quantum confinement effect is expected, and the absorption edge will be shifted to higher energy when the particle size decreases. The value of absorption edge sample is 224 nm.

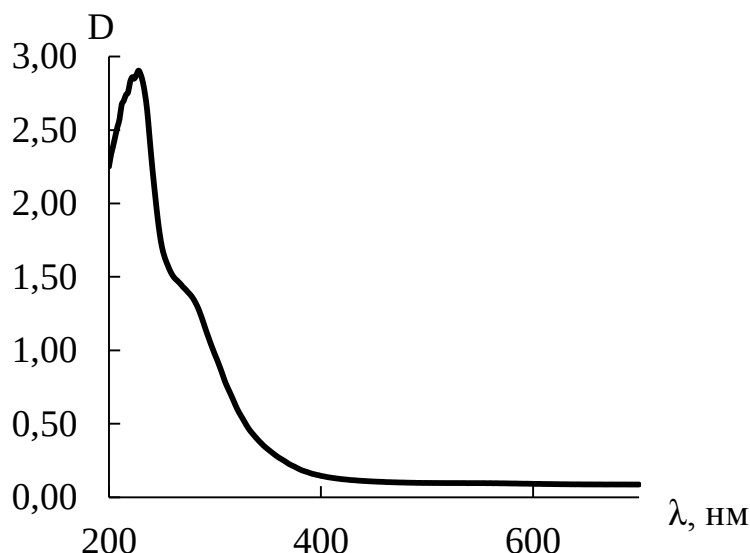


Figure 1 – UV – visible spectrum of SnO₂ nanoparticles

The SnO₂ NPs were synthesized using ethanol (EtOH)/water extract without introducing toxic elements to the environment and also it said to be one of the cheapest methods for synthesis of nanoparticles. Further various environmental applications such as dye degradation were proved.

REFERENCES

1. Skiba M., Vorobyova V. (2018). Green synthesis of monometallic, bimetallic nanoparticles and composite materials: properties and applications. Scientific development and achievements: monograph [Text]. LP22772, 20-22 Wenlock Road, London, N1 7GU, 2018, volume 4, P.156 – 167.
2. S.M. Roopan, S.H.S. Kumar, G. Madhumitha, K. Suthindhiran, Appl. Biochem. Biotechnol. 175 (2015) 1567–1575.
3. G. Elango, S.M. Kumaran, S.S. Kumar, S. Muthuraja, S.M. Roopan, Green synthesis of SnO₂ nanoparticles and its photocatalytic activity of phenolsulfonphthalein dye. Spectrochim. Acta A. 145 (2015 A) 176-180.

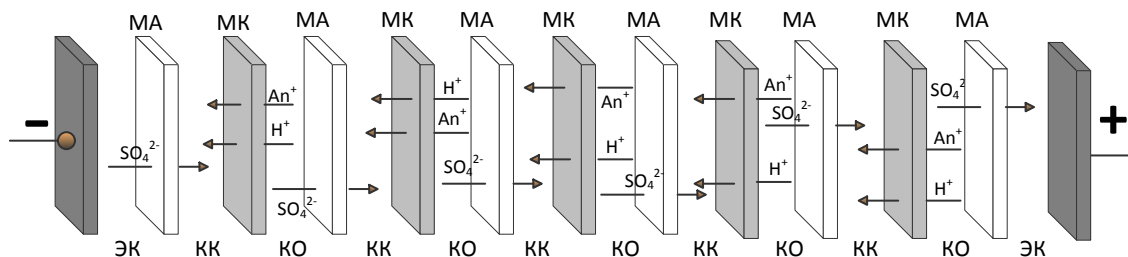
Н.А. Романюк, Н.В. Лоза,
С.А. Лоза, А.Н. Коржов
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар
romanyuknazar@mail.ru

ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ АНИЛИНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Применение электромембранных технологий для очистки и разделения растворов сложных составов, включающих компоненты органической и неорганической природы, вызывает значительный интерес исследователей. Анализ литературы показывает, что в основном работы связаны с переносом органических кислот при их получении [1], аминокислот: глутаминовой

кислоты и лизина [2], обработкой вин [3], клюквенного сока. Так же изучаются процессы по переносу ароматических ионов через ионообменные мембраны [4]. Однако данные по электродиализной деминерализации кислых растворов анилина в литературе отсутствуют. А между тем перенос катиона фениламмония через ионообменные мембраны имеет важное практическое значение для создания замкнутых ресурсосберегающих водооборотных систем. Поэтому целью данной работы является исследование электродиализной деминерализации кислых растворов анилина.

Для этого была проведена серия опытов по очистке модельного раствора (0,01М анилин в 0,025 М серной кислоте) с использованием лабораторного электродиализатора (рисунок 1), состоящего из 5 камер обессоливания (КО) и 5 камер концентрирования (КК). Камеры образованы 6 чередующимися мембранами марки МА–41 и 5 мембранами МФ–4СК. Опыт проводился в потенциостатическом режиме при напряжениях на ячейке 10, 20, 30, 40 и 50 В, что соответствует 2, 4, 6, 8 и 10 В на парную камеру электродиализатора ($U_{п.к.}$), состоящую из одной камера концентрирования и камеры обессоливания.

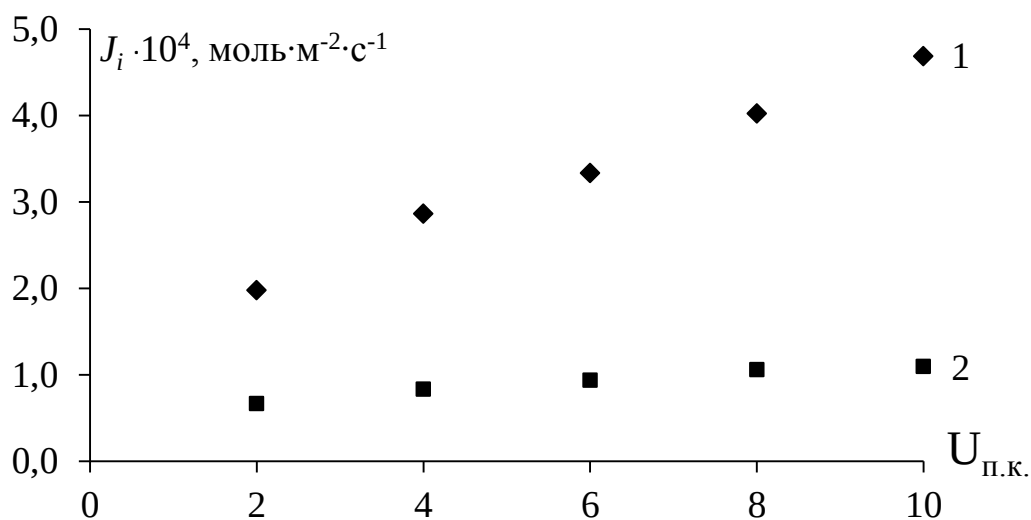


МА – анионообменная мембрана; МК – катионообменная мембрана; ЭК – электродная камера; An^+ – катион фениламмония
Рисунок 1 – Схема электродиализатора

В ходе эксперимента контролировалась концентрация серной кислоты и анилина. На основании полученных данных были рассчитаны плотности потоков катионов водорода и анилинума по уравнению:

$$J_i = \frac{(C_{вх} - C_{вых}) \cdot q}{S}$$

где J_i – плотность потока i -го катиона, моль·м⁻²·с⁻¹; $C_{вх}$ – концентрация катиона на входе в электродиализный аппарат, моль/л; $C_{вых}$ – концентрация катиона на выходе из аппарата, моль/л; $q=8,57$ л/ч – объемная скорость протока в камерах электродиализатора; $S=0,05$ м² – суммарная площадь катионообменных мембран. На рисунке 2 показаны потоки катиона водорода и фениламмония.



1 – данные для катиона водорода;
2 – данные для катиона фениламмония

Рисунок 2 – зависимость потока ионов водорода и фениламмония от напряжения на парной камере электродиализного аппарата

Анализ рисунка 2 показывает, что плотность потока для катионов водорода при всех значениях напряжения выше, чем для катионов фениламмония. Так при $U_{\text{п.к.}}$ равном 6 В, плотность потока катионов водорода составляет $3,332 \cdot 10^{-4}$ моль·м⁻²·с⁻¹, в то время как для катионов анилинума эта величина равна $0,937 \cdot 10^{-4}$ моль·м⁻²·с⁻¹. При повышении напряжения на электродиализном аппарате поток увеличивается для обоих ионов. Причем с ростом напряжения поток катионов водорода увеличивается более существенно.

Таким образом, было выполнено исследование электродиализной деминерализации кислого раствора анилина содержащего 0,01 М анилина и 0,025 М серной кислоты в потенциостатическом режиме. Показано, что анилин переносится вместе с катионами водорода. При этом наиболее эффективным является проведение процесса при низких значениях напряжения (2-4 В на парную камеру), когда разность плотностей потоков анилина и кислоты имеет минимальные значения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 16-08-01125.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang C., Xu T. et al. // J. Membr. Sci. 2007. Vol. 288. P. 1-12.
2. Yuan F., Wang Q., Yang P., Cong W. // Separation and Purification Technology. 2016. Vol. 168. P. 257-264.
3. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Krisilova E.V., Bukhovets A.E. // Desalination. 2009. Vol. 241. P. 86-90.
4. Kharina A.Y., Kabanova V.I., Eliseeva T.V. // Desalination and Water Treatment. 2015. Vol. 56. № 12. P. 3191-3195.

РАСЧЕТЫ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ РАЗРЯДА КАТИОНОВ ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ И КИСЛЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА ЦИНКА

В последнее время опубликовано ряд работ по разряду цинка в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1-4]. Особый интерес для гидрометаллургии цинка представляют высокомолекулярные органические вещества, которые наряду с другими примесями постоянно присутствуют в растворах. На стадию электролиза с целью повышения эффективности процесса (снижения отрицательного влияния сурьмы, мышьяка и других, уменьшения попадания кислоты в атмосферу цеха и т.д.) вместе с лакрицей, костным клеем вводят анионное поверхностно-активное вещество – лигносульфонат (ЛСТ).

Целью работы было получение данных кинетических констант разряда катионов из нейтральных и кислых растворах сульфата цинка.

Электрохимические исследования проводили на электролите, содержащем растворы: 0.25M $ZnSO_4$ и 0.25M $ZnSO_4 + 18$ г/л H_2SO_4 . В электрохимическую ячейку дозировали лигносульфонат в количестве 10, 20, 40 и 80 мг/л и катионный флокулянт К6645 в количестве 25 мг/л. Потенциостатические, гальваностатические данные и снятие поляризационных кривых в динамическом режиме проводили на потенциостате «Potentiostat P-30J com. фирмы «Elins» с использованием трех-электродной ячейки. Измерения проводили при комнатной температуре без перемешивания и при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой.

При снятии полной поляризационной емкости в динамическом режиме методом быстрого заряжения для нейтрального электролита были показаны следующие результаты (табл.1). Следует отметить, что интенсивное перемешивание раствора позволило снижать полную поляризационную емкость, а добавки ПАВ увеличивали ее.

Таблица 1 Показатели полной поляризационной емкости $K \cdot 10^{-3}$ $\Phi/\text{см}^2$. Электролит 0, 25 M $ZnSO_4$

Без перемешивания				С перемешиванием		
Развертка, мВ/с	Без ПАВ	Добавка бесфлок К6645, 25 мг/л	Добавка ЛСТ, 80 мг	Без ПАВ	Добавка бесфлок К6645, 25 мг/л	Добавка ЛСТ, 80 мг
1000	3.68	5.47		2.51	3.30	
200	22.0		66,7			43

В табл.2 приведены данные полной поляризационной емкости, полученной для кислого электролита состава: 0, 25 M $ZnSO_4 + 18$ г/л H_2SO_4 при скорости развертки 1000 и 2000 мВ/с.

**Таблица 2 – Показатели полной поляризационной емкости $K \cdot 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$.
При перемешивании и скорости развертки 1000 и 2000 мВ/с**

Скорость развертки, мВ/с	Без ПАВ	10 мг/л ЛСТ	20 мг/л ЛСТ	40 мг/л ЛСТ	80 мг/л ЛСТ
1000	3,42		2.86		2.58
2000	1.12	5.00	1.5	2.4	2.27

С увеличением скорости развертки до 2000 мВ/с показатели полной поляризационной емкости снижались, однако они были на один-два порядка выше, чем величины емкости двойного слоя. Как отмечено в работе [5], в условиях протекания существенного фарадеевского тока определяется полная поляризационная емкость, представляющую сумму емкостей двойного электрического слоя и емкости электрохимической реакции. Таким образом, по данным полной поляризационной емкости можно видеть ее возрастание при дозировке к электролиту органических веществ: лигносульфоната и флокулянта бесфлок К6645. Так как органические вещества, по данным публикации [5], должны снижать емкость двойного слоя, то в нашем случае можно принять влияние ЛСТ и флокулянта на вторую составляющую полной поляризационной емкости - на емкость электрохимической реакции. Для получения величин токов обмена и чисел переноса проведены измерения в гальваностатическом режиме при постоянных величинах катодного тока 0; 0.35; 0.7; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 мА (от 0 до 30 мА/см², последняя величина соответствует плотности тока в промышленном электролизе цинка). При этом средние за 10 сек от начала процесса данные изменения поляризации от величины тока приведены на рис.1. Показано, что перемешивание нейтрального электролита (кривая 3) увеличивает поляризацию.

Добавка лигносульфоната также увеличивает поляризацию при всех величинах тока как с перемешиванием электролита, так и без перемешивания. В табл.3 показаны расчетные данные токов обмена (i_o) и чисел переноса (α) для нейтрального электролита в условиях перемешивания и без перемешивания для нейтрального раствора ZnSO₄.

Таблица 3 – Величины токов обмена ($10^{-4} i_o$, А/см²) и чисел переноса (α), полученные из результатов электровосстановления цинка из раствора 0.25 М ZnSO₄

Без перемешивания, без ПАВ		α	i_o	С перемешиванием, без ПАВ		α	i_o
	Начало	0.222	15.31		начало	0.30	2.20
	Конец	0.083	45.08		конец	0.123	19.36
Без перемешивания, добавка ЛСТ 80 мг/л		α	i_o	С перемешиванием, добавка ЛСТ 80 мг/л		α	i_o
	Начало	0.177	15.6		начало	0.245	3.44
	Конец	0.072	42.56		конец	0.100	54.40

Расчеты проведены на двух частях кривых: без учета данных, полученных при токах -4,-5,-6 мА (начальный участок кривых – начало)) и без учета данных, полученных при токах 1,2 мА (конечный участок кривых - конец). Как видно из полученных данных (табл.3), в случае проведения

электролиза сульфата цинка без перемешивания в сравнении с перемешиванием в присутствии и в отсутствии добавки ЛСТ токи обмена выше на начальном участке, на конечном участке – наоборот.

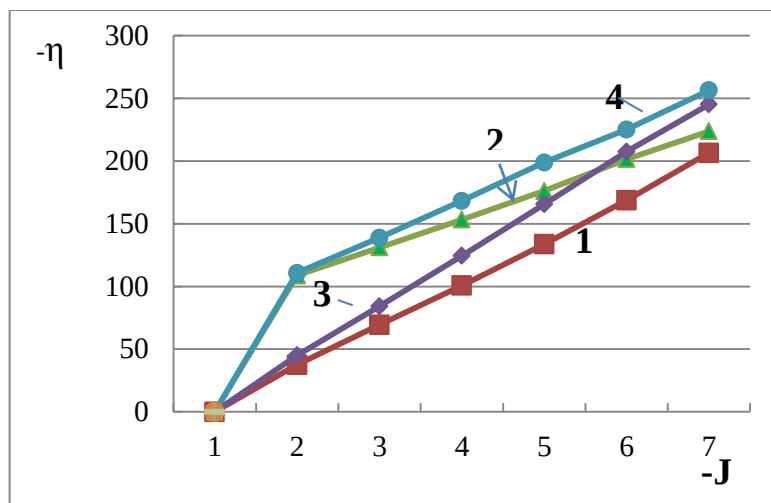


Рисунок 1 – Вольтамперные кривые, снятые в гальвано-статическом режиме на электролите состава: 0. 25 М ZnSO₄ . η – поляризация, мВ; J – ток, мА; 1 – без перемешивания и без добавки ЛСТ; 2 - без перемешивания с добавкой ЛСТ 80 мг/л; 3 – с перемешиванием и без добавки ЛСТ; 4 – с перемешиванием и с добавкой ЛСТ 80 мг/л

Числа переноса во всех случаях выше при проведении электролиза ZnSO₄ при интенсивном перемешивании, которые показывают сдвиг в двойном электрическом слое потенциального барьера в сторону катодной плоскости и возрастание поляризации. Это следует из уравнения катодной поляризационной кривой

$$i = i_o e^{-\frac{\alpha n F \eta}{RT}} . \quad (1)$$

В табл.4.5 приведены данные токов обмена и чисел переноса по данным гальваностатических исследований катодного процесса на кислом электролите 0.25 М ZnSO₄ + 18 г/л H₂SO₄.

Таблица 4 Величины токов обмена ($10^{-4} i_o$, А/см²) и чисел переноса, полученных по результатам электровосстановления цинка из раствора 0.25 М ZnSO₄ + 18 г/л H₂SO₄

Без перемешивания, без ПАВ		α	i_o	С перемешиванием, без ПАВ		α	i_o
	начало	0.264	4,37		начало	0.241	6,46
	конец	0.14	21.09		конец	0.127	24.90

По данным табл. 4 можно отметить более низкие токи обмена в условиях отсутствия перемешивания, чем для нейтрального электролита, что связано с блокировкой поверхности катода выделяющимся газообразным водородом. Перемешивание позволяет снимать с поверхности катода пузырьки газообразного водорода, увеличивая поверхность реагирования.

Таблица 5 – Величины токов обмена ($10^{-4} i_o$, А/см²) и чисел переноса, полученных по результатам электровосстановления цинка из раствора 0.25 М ZnSO₄ + 18 г/л H₂SO₄ с добавками лигносульфоната

Участок кривой	Дозировка лигносульфоната, мг/л									
	0		10		20		40		80	
	α	i_o	α	i_o	α	i_o	α	i_o	α	i_o
Начало	0.256	4.90	0.246	1.67	0.148	6.52	0.122	6.85	0.170	5.42
Конец	0.141	20.11	0.122	6.21	0.22	2.96	0.206	2.96	0.241	2.94

По данным табл.5 можно отметить значительное снижение тока обмена с добавкой лигносульфоната при расчетах по конечному участку поляризационной кривой. В тоже время наблюдается возрастание чисел переноса с добавкой ЛСТ, которые оказывают отрицательное влияние на поляризацию разряда катионов на электроде. По-нашему мнению, карбоновые и сульфатные группы лигносульфонатов образуют с ионами цинка комплексы $R - (Zn^{2+})$, которые блокируют поверхность катода, снижая токи обмена, за счет возрастания энергетического барьера.

В работе показано, что интенсивное перемешивание кислого электролита заметно снижает поляризацию. Такой факт свидетельствует о том, что процесс разряда катионов лимитирует уже не стадия миграции катионов к отрицательному катоду, как в случае нейтрального электролита, а диффузия и массоперенос катионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников А.В. Исследование причин эффективного использования лигносульфоната в электролизе цинка. Бутлеровские сообщения. 2014. Т.40. №12. С.110-116.
2. Колесников А.В. Исследование влияние ПАВ при инверсионно-вольтамперометрическом анализе. Бутлеровские сообщения. 2016. Т.47. №7. С.93-96.
3. Колесников А.В. Исследование разряда цинка из фонового раствора сульфата натрия в присутствии лигносульфоната. Бутлеровские сообщения. 2017. Т.49. №1. С.128-135.
4. Колесников А.В., Семенов К.В. Исследование кинетических параметров электрохимической системы раствора сульфата цинка в присутствии лигносульфоната. Бутлеровские сообщения. 2016. Т.47. №7. С.70-73.
5. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия / Под ред. А.Л. Ротиняна. – Л.: Химия, 1981, - 424 с

АРТЕФАКТЫ ЗОНДА И СКАНЕРА В АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Как и в случае с любым другим микроскопическим методом, в атомно-силовой микроскопии (АСМ) могут возникнуть проблемы. Некоторые из них происходят из-за неправильного использования микроскопа оператором, а некоторые из-за определенных характеристик образца. Различные вопросы возникают из-за типа используемого инструмента или из-за повреждения зонда. Некоторые из проблем являются артефактами, присущими технике. Знание этих вопросов важно для правильного сбора и интерпретации данных. В этой статье описываются распространенные для атомно-силовой микроскопии артефакты, вызванные неидеальной формой зонда и артефакты сканера, а также способы решения таких ситуаций.

Так, в атомно-силовой микроскопии несовершенные зонды приводят к несовершенным изображениям, и это самый распространенный артефакт, наблюдаемый в атомно-силовой микроскопии. В атомно-силовой микроскопии данные артефакты зонда вызывают проблемы, так как зонд обычно вступает в физический контакт с образцом. Поскольку зонд может изменяться во время сканирования, это приводит к проблемам на изображении. Обычно, проблемы с зондами в атомно-силовой микроскопии легко устраняются, например, путем замены поврежденного или загрязненного зонда новым.

В целом, большинство артефактов может быть исправлено или предотвращено внимательным пользователем, но первым шагом в этом процессе является знание того, как распознать артефакты, которые могут возникнуть.

Артефакты зонда возникают, когда форма зонда неидеальна. В АСМ, как и во многих других методах, данные на выходе всегда зависят от природы зонда. Изображение, полученное на любом микроскопе, является сверткой зонда и образца. В случае АСМ идеальной ситуацией является наличие зонда с диаметром наконечника, меньшим, чем наивысшее требуемое разрешение. Зонд также должен иметь высокое соотношение сторон, чтобы он мог доходить до дна любого углубления или ям на поверхности образца, с минимальным контактом между сторонами зонда и сторонами элементов образца. Настоятельно рекомендуется чтобы лаборатории АСМ были оснащены образцом для определения характеристик наконечника зонда, чтобы диагностировать проблемы, связанные с зондами. Для этой цели можно использовать несколько типов образцов, в том числе золотые коллоиды, пористый алюминий и тонкие пленки со множеством острых шипов. В идеале зонд должен иметь изотропную форму: то есть он должен быть

приблизительно конусообразным с наконечником сфероида. В этих условиях в большинстве случаев не произойдет значительных изменений формы. Также очень часто небольшая часть образца прилипает к наконечнику и меняет его форму, что приводит к искажениям на изображениях. Повреждение наконечника также может произойти из-за разрушения материала зонда ввиду приложения больших усилий. Если кантилевер загрязнен, возможно, его можно будет почистить, в то время как сломанный кантилевер не может быть исправлен и можно только осуществить замену на новый. В целом, в большинстве случаев лучше всего перейти на новый зонд.

Таким образом, изображение обычно содержит пирамидальные элементы, когда возникают артефакты из-за неидеальной формы зонда. Любое изображение пирамид, встречающихся в АСМ-изображении, должно анализироваться с осторожностью, поскольку они очень часто являются артефактами.

Вторая наиболее распространенная категория артефактов в атомно-силовой микроскопии – это артефакты сканера. АСМ-сканер позволяет позиционировать и перемещать зонд относительно образца с точностью до субнанометра, но при этом высокое эффективное увеличение и чувствительность атомно-силового микроскопа означает, что небольшие ошибки в позиционировании или перемещении в сканере могут быть довольно очевидными. Сканеры АСМ подвержены множеству различных артефактов, которые в некоторой степени зависят от их конструкции. Их часто можно избежать или уменьшить, если пользователь знает, что искать. Также могут возникать другие различные артефакты, некоторые из которых обнаруживаются только при выполнении определенных видов измерений, а некоторые могут быть непреднамеренно введены во время обработки изображений.

В АСМ движение зонда относительно образца осуществляется с помощью сканера, который переводит напряжение, создаваемое управляющей электроникой, в нано- или микрометрическое движение. Почти во всех случаях сканеры основаны на пьезоэлектрических кристаллах, которые расширяются или сжимаются в зависимости от полярности приложенного к ним напряжения. В целом, сканеры страдают от ряда недостатков, которые приводят к определенным артефактам изображения. Не все АСМ-сканеры одинаковы, так как используется много разных конструкций и некоторые из них уменьшают или устраняют часть артефактов. Следует помнить, что пьезоэлектрики являются довольно чувствительными материалами: они хрупкие и легко ломаются, а также могут деполяризоваться под воздействием тепла или воды, что сделает их бесполезными. Поэтому со сканерами АСМ следует обращаться осторожно и всегда поддерживать их в сухой комнатной температуре.

Первым основным артефактом, связанным со сканером, является нелинейность в плоскости $x - y$. В целом, реакция пьезоэлектриков на напряжение нелинейна. Несмотря на то, что существует ряд способов

улучшить или уменьшить этот эффект, если его не исправить, это может привести к серьезным искажениям на изображении. Есть несколько способов исправить или улучшить линейность в сканерах АСМ. Можно использовать программную коррекцию нелинейности. Успех этого подхода зависит от сложности алгоритмов, используемых для коррекции линейности, а также от сложности искажений, присущих конкретной конструкции сканера. Недостатком этого подхода является то, что он делает калибровку сканера сложнее и снижает вероятность получения высокоточных результатов. Другой способ заключается в использовании так называемой конструкции сканера с обратной связью. В дополнение к пьезоэлектрикам для обеспечения движения зонда относительно образца в сканер включены датчики смещения, чтобы измерить, насколько далеко фактически перемещается сканер. Эта информация передается обратно в сканер, чтобы гарантировать, что он перемещается на точное требуемое расстояние.

В практике данный метод может найти применение в сферах высокой необходимости безопасности. Например, таможенный контроль и экспертиза. Использование метода атомно-силовой микроскопии предоставляет уникальную возможность исследовать органические объекты, не используя сложных методов фиксации, а также анализировать их структуру на атомном уровне. Это может помочь в выявлении структуры перевозимых предметов на соответствие их с заявленными в декларации.

Таким образом на практике существует довольно широкий спектр артефактов, которые можно встретить в АСМ. Из них артефакты, возникающие из-за повреждения зонда, являются наиболее распространенными. Такие ситуации могут быть неприятными и трудоемкими, но их легко диагностировать и устранить. Знание того, как распознать и избежать этих артефактов, делает визуализацию АСМ значительно проще и продуктивнее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Michael Hollas J. Modern spectroscopy. // Modern spectroscopy. Wiley, Hoboken, NJ, 2004. — С. 71.
2. Spence J. High-resolution Electron Microscopy, 3rd edn // Oxford University Press, New York, 2003. – С. 432
3. Ramirez-Aguilar KA, Rowlen KL. Tip characterization from AFM images of nanometric spherical particles // Langmuir, NJ, 1998. — С. 71.
4. Eaton P, West P. Instrumental aspects of AFM. // Oxford University Press, Oxford, 2010. — С. 148.

ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Исследования в области синтеза и изучения свойств нанокпозиционных материалов на основе оксидов-носителей и наночастиц металлов начались около десяти лет назад и продолжают набирать свою популярность в настоящее время. Это связано в первую очередь с улучшенными каталитическими свойствами так называемых нуль-валентных металлов, пригодных для очистки водных сред от токсических примесей [1]. Преимущество нанокпозиционных материалов на основе оксида-носителя и металлических наночастиц в том, что они могут одновременно выполнять две функции – функции сорбента и катализатора. Синергия химических и физико-химических процессов, протекающих при контакте такого материала с очищаемой водной средой, позволяет достичь рекордно высокой степени очистки за очень короткое время контакта. Из-за высокой поверхностной энергии частицы металла агломерируют, что ведет к снижению их реакционной способности и, следовательно, каталитической активности. Использование матрицы-носителя с развитой поверхностью (например, SiO_2 [2], Fe_2O_3 [3], $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [4] и др.) позволяет оказывать влияние на рост и уменьшать размер кристаллитов металла.

Для синтеза пористых материалов на основе MgO и металлических наночастиц в качестве матрицы-носителя использовали порошки оксида магния, полученные методом осаждения и глицин-цитрат-нитратным методом по методикам, изложенным в работе [5], а их основные параметры приведены в таблице 1.

В первую очередь проводили синтез нуль-валентных наночастиц металлов методом прямого химического восстановления. Для этого готовили 0,02 М водные растворы нитратов, используя в качестве исходных реактивов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ч.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.). Раствор нитрата помещали в трёхгорлую колбу, в которую через подводной капилляр со шлифом подавался газообразный азот из баллона с азотом высокой чистоты (содержание O_2 составляло не более 0,001 об.%). После пропускания азота в течение 30 минут в колбу из капельной воронки подавали раствор NaBH_4 (ТУ 1-92-162-90, марка А) со скоростью 2–3 мл/мин при постоянном перемешивании на магнитной мешалке ИКА С-MAG HS-7, при этом боргидрид натрия брали с 50 %-ым мольным избытком (при объемном соотношении компонентов 1:1). После подачи в реактор всего объема раствора боргидрида натрия к образованной смеси добавляли спиртовую суспензию оксида магния, которую готовили с

использованием 96 %-ого этилового спирта, предварительно обезгаженного продувкой азотом, и с последующей обработкой этой спиртовой суспензии в ультразвуковой ванне с рабочей частотой $17 \pm 1,7$ кГц в течение 20 мин. Полученную смесь направляли также на ультразвуковую обработку в течении 30 мин, далее фильтровали и сушили на воздухе при температуре 200 °С в течении 3 часов. Затем полученные образцы подвергали тщательному перетиранию.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре Bruker D8 XRD Advance (CuK_α -излучение). Элементный анализ порошков проводили методом волнодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (WDXRF) на спектрометре Rigaku ZSX Primus II, оборудованном рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью 4,0 кВт. Микроструктуру порошков исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Quanta 3D от компании FEG (США).

Таблица 1 – Размеры первичных частиц (t_1), размеры преобладающей фракции вторичных частиц (t_2^{pr}), удельная поверхность (A_{BET}), общий объем пор ($V_{\text{sp des}}$), средний диаметр пор ($D_{\text{sp des}}$) и насыпная плотность ($\rho^{\text{нас.}}$, г/см³) оксида магния [5]

Метод получения оксида магния	t_1 , нм	t_2^{pr} , нм	A_{BET} , м ² /г	$V_{\text{sp des}}$, см ³ /г	$D_{\text{sp des}}$, нм	$\rho^{\text{нас.}}$, г/см ³
Метод осаждения	11	260	124	1,038	35	0,469
Глицин-цитрат-нитратный метод	12	115	41,3	0,173	19	0,068

По результатам РФА установлено, что в случае использования в качестве матрицы-носителя оксида магния, полученного глицин-цитрат-нитратным методом, композиционные материалы представляли собой слабоокристаллизованный гидроксид магния с примесями металлов и их окислов. В то время как композиты на основе оксида магния, полученного методом осаждения, состояли из основной фазы MgO, фаз соответствующих металлов и их окислов. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [5], в соответствии с которыми порошки MgO, синтезированные глицин-цитрат-нитратным методом, являются более высокодисперсными по сравнению с порошками оксида магния (таблица 1), полученными методом осаждения, и, следовательно, более реакционноспособными.

Из таблицы 2 видно, что композиционные материалы на основе MgO, полученного методом осаждения, проявляют большую стабильность к окислению кислородом воздуха. В соответствии с результатами РФА и анализа элементного состава пористых материалов на основе оксида магния можно предположить, что индивидуальные наночастицы металлов покрыты оксидной оболочкой.

**Таблица 2 – Результаты элементного анализа методом
волнодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии**

Образец	Элементный состав, масс. %					
	Mg	O	Fe	Co	Ni	Cu
MgO''	47,61	52,39				
MgO*	46,50	53,50				
MgO''-Fe	28,34	57,83	13,83			
MgO*-Fe	25,67	60,19	14,14			
MgO''-Co	29,29	55,41		15,30		
MgO*-Co	27,61	60,13		12,27		
MgO''-Ni	33,10	52,87			14,03	
MgO*-Ni	28,72	59,51			11,77	
MgO''-Cu	30,51	51,71				17,78
MgO*-Cu	29,72	54,72				15,56

Примечание:

'' – порошок MgO, полученные методом осаждения,

* – порошок MgO, полученные глицин-цитрат-нитратным методом.

На микрофотографиях композиционных материалов MgO''-Cu и MgO*-Cu можно рассмотреть наночастицы меди размером 30–60 нм, которые собраны в более крупные агломераты, при этом их размеры практически не зависели от предыстории синтеза матрицы-носителя. Для композитов MgO''-Ni и MgO*-Ni размеры заметно отличались и составляли соответственно около 90 и 120 нм (рисунок).

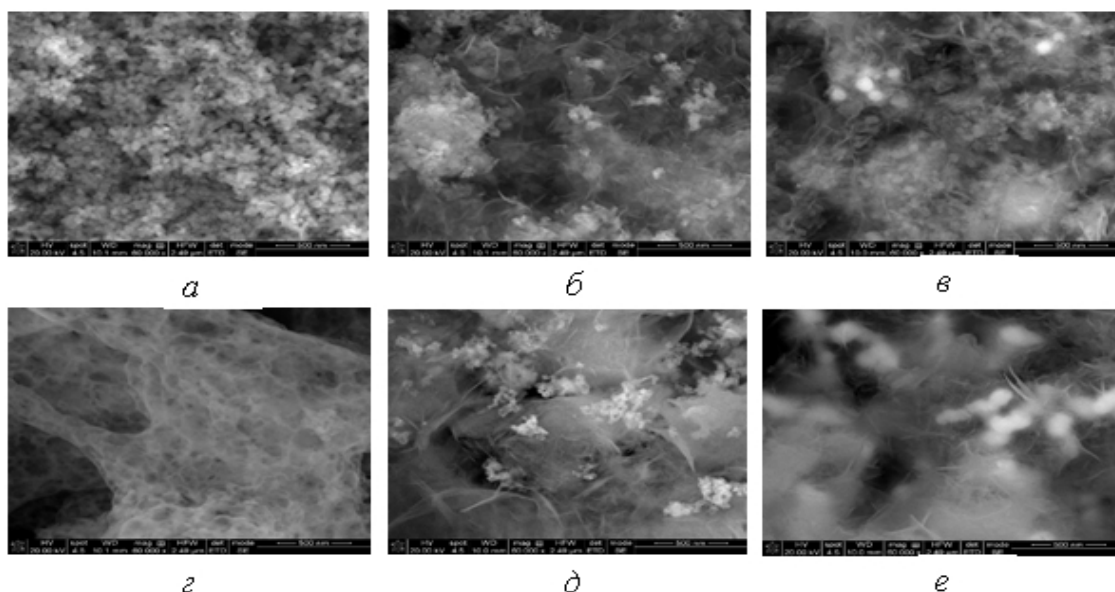


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии оксида магния, полученного методом осаждения (а) и глицин-цитрат-нитратным методом (з), а также композиционных материалов на их основе MgO''-Cu (б),

ЛИТЕРАТУРА

1. Fajardo C., Gil-Diaz M., Costa G., Alonso J., Guerrero A.M., Nande M., Lobo M.C., Martin M. Residual impact of aged nZVI on heavy metal-polluted soils // Science of The Total Envir.. – 2015. – Vol. 535. – P. 79–84.
1. Liu W., Ma J., Sun S., Chen K. Gram-grade Cr (VI) adsorption on porous Fe@SiO₂ hierarchical microcapsules // J. of Water Process Engineering. – 2016. – Vol. 12. – Vol. 111–119.
2. Lv X., Jiang G., Xue X., Wu D., Sheng T., Sun C., Xu X. Fe₀-Fe₃O₄ Nanocomposites Embedded Polyvinyl Alcohol/Sodium Alginate Beads for Chromium (VI) Removal // J. of Haz. Mater. – 2013. – Vol. 262. – P. 748–758.
3. Liu M., Wang Y., Chen L., Zhang Y., Lin Zh. Mg(OH)₂ Supported Nanoscale Zero Valent Iron Enhancing the Removal of Pb(II) from Aqueous Solution // Appl. Mater. and Int.. – 2015. – Vol. 7. – P. 7961–7969.
4. Мацукевич И.В., Крутько Н.П., Овсеенко Л.В., Полховская О.В., Губицкий Д.В., Вашук В.В. Влияние метода получения на адсорбционные свойства наноструктурированного порошка оксида магния // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, №3. – С. 281–288.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Использование ионных жидкостей открывает новые возможности для развития электрохимии. Преимущественно в состав ионных жидкостей входят объемные органические катионы с положительно заряженным гетероатомом (азот, сера, фосфор и др.) и неполярной углеродной цепью различной длины и с разной степенью разветвленности. Анионы могут быть как неорганическими, так и органическими. Главными особенностями строения ионных жидкостей является асимметричность молекулы, конформационная подвижность ионов и распределение электростатического заряда в объеме большой группы атомов. Несимметричное строение и пространственная изолированность зарядов, невысокая энергия связи ионных жидкостей препятствуют образованию их кристаллической структуры и обуславливают низкие температуры плавления этих веществ [1,2].

Ионные жидкости имеют преимущества по сравнению с классическими электролитами, поскольку характеризуются широким окном электрохимической стабильности, достаточно высокой ионной проводимостью, низкой летучестью, являются нетоксичными. Эти соединения остаются в жидком состоянии в широком интервале температур, взрывобезопасные, термически устойчивы, негорючие, удобны для проведения в них различных электрохимических процессов [1,2].

Электрохимические свойства ионных жидкостей можно менять в широких пределах путем соответствующего выбора и комбинации катионов и анионов. Природа катиона определяет физические свойства ионных жидкостей, такие как температура плавления, вязкость, плотность. Природа аниона значительно влияет на химическое поведение и стабильность ионной жидкости. Благодаря возможности комбинирования составляющих компонентов синтезируют ионные жидкости с определенным набором свойств (электропроводность, вязкость, ширина окна электрохимической устойчивости), что позволяет проводить исследования в оптимальных условиях и целенаправленно получать необходимый конечный результат [3].

Для проведения электрохимических исследований особенно важными характеристиками ионных жидкостей является удельная электропроводность (для большинства жидкостей при комнатной температуре изменяется в диапазоне 0,1 - 20 мСм/см), гидрофобность, значительная вязкость (при комнатной температуре варьирует в пределах 10 – 500 сП), большая ширина электрохимического окна (типичное значение составляет 4,5-5 В).

Увеличение длины алкильной цепи катиона приводит к увеличению вязкости вследствие возрастания сил Ван-дер-Ваальсового взаимодействия

между катионами. Для снижения вязкости и повышения подвижности ионов применяют органические растворители, что позволяет увеличить электропроводность ионных жидкостей в 2-10 раз [2].

Недостаточно высокие значения проводимости для ионных жидкостей можно объяснить существованием относительно стабильных нейтральных ассоциатов. В отличие от обычных растворов электролитов, где ионы разделены молекулами растворителя и образование ионных ассоциатов маловероятно, свойства этих растворов определяются взаимодействиями ион-ион, ион-растворитель, растворитель-растворитель [1].

Ионные жидкости являются одновременно и электролитом, и растворителем. Поэтому свойства этих соединений определяются ион-ионными и дисперсионными взаимодействиями. В отдельных случаях могут образовываться водородные связи. Возможность комбинировать ионы позволяет регулировать электрохимические свойства ионных жидкостей и проводить направленный синтез таких соединений с определенным комплексом электрохимических свойств [2].

Ширина электрохимического окна определяет возможный диапазон потенциалов для проведения электрохимических превращений. Известны ионные жидкости с электрохимическим окном 5-9 В, которые можно повторно использовать без разрушения структуры и потери свойств. В целом, диапазон электрохимического окна ионных жидкостей шире, чем для стандартных органических электролитов, и значительно превышает область допустимых потенциалов в водных электролитах [3].

Существенным преимуществом ионных жидкостей является невысокая токсичность для окружающей среды. Установлено, что введение функциональных полярных групп в алкильную цепь может снижать токсичность ионных жидкостей и увеличивать эффективность биологического разложения [4].

Таким образом, приведенные электрохимические свойства ионных жидкостей позволяют осуществлять в их среде различные электрохимические процессы, реализовать которые в обычных растворителях маловероятно.

Наиболее перспективными являются следующие направления применения ионных жидкостей: электроосаждение и очистка металлов, синтез наночастиц металлов и их сплавов, электрополирование, электроокисление и электровосстановление различных неорганических и органических соединений, разработка композиционных материалов для модификации электродов. Ионные жидкости применяют в качестве компонентов электролитов или мембран для различных электрохимических устройств (в литиевых аккумуляторах, конденсаторах, солнечных батареях, топливных элементах). В частности, результаты испытаний литий-ионных аккумуляторов на основе ионных жидкостей продемонстрировали их высокую производительность, повышенный срок действия и безопасность [3,4].

Электрохимические методы обработки металлов в ионных жидкостях приобретают все большее значение вследствие легкости их реализации, а также возможности оптимизации условий получения поверхностей необходимого качества. Электрохимическое полирование металлов в среде ионных жидкостей приводит к уменьшению шероховатости поверхности и появлению зеркального блеска. В результате полировки качество поверхности металлов улучшается, повышается отражательная способность и коррозионная устойчивость.

Основным преимуществом использования ионных жидкостей - электролитов гальванических производств по сравнению с водными растворами является отсутствие выделения водорода при электроосаждении покрытий. Поэтому возможно образование антикоррозионных покрытий без трещин. Композиционные материалы (токопроводящие полимеры, полупроницаемые мембраны, электроактивные гели) могут быть использованы в электрохимических сенсорах, химических источниках тока. Как ионные жидкости, так и материалами на их основе используют для модификации электродов [4,5].

Ионные жидкости применяются также в качестве среды для изучения механизма электрохимических превращений при прохождении окислительно - восстановительных процессов, распределения гидрофильных ионов между водой и ионной жидкостью, транспорта заряда и измерения равновесных потенциалов окислительно-восстановительных пар [3].

Ионоселективные электроды на основе полимерных мембран, пластифицированных ионными жидкостями, характеризуются высокой стабильностью и воспроизводимостью потенциала в широком интервале pH ($\text{pH} = 3-10$) и малым временем отклика - не более 20 с даже в случае анализа разбавленных растворов [5].

Вывод. Ионные жидкости являются перспективными материалами для применения в электрохимии. Комплекс электрохимических свойств ионных жидкостей определяется их химическим строением и значительно расширяет возможности современной электрохимии. Преимуществами ионных жидкостей является возможность направленного синтеза этих веществ с необходимым набором электрохимических свойств, которые обеспечивают эффективное прохождение электрохимических процессов. Основными недостатками ионных жидкостей является их невысокая электропроводность и высокая вязкость, которая значительно возрастает при понижении температуры. Дальнейшее исследование ионных жидкостей открывает новые возможности для развития электрохимии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Weidlich T. Possibilities and Limitations of Ionic Liquids in Electrochemical and Electroanalytical Measurements (a review) / T. Weidlich, M. Stoces, I. Svancara // Sensing in Electroanalysis. – 2010. – Vol. 5. – P.33–56.

2. Watanabe M. Design and materialization of ionic liquids based on an understanding of their fundamental properties / M. Watanabe // *Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 84(9). – P. 642–653.

3. Armand M. Ionic-liquid materials for the electrochemical of the future / M. Armand, F. Endres, D. MacFarlane et al. // *Nature Materials*. – 2009. – Vol. 8. – P. 621–629.

4. Rehman A. Ionic liquids as green solvents and electrolytes for robust chemical sensor development / A. Rehman, X. Zeng // *Acc Chem Res*. – 2012. – Vol. 45. – P. 1667–1677.

5. Shiddiky M. Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems / M. Shiddiky, A. Torriero // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2011. – Vol. 26(5). – P. 1775–1787.

УДК 621.357:628.3:661.185.1

А.В. Перфильева научный сотрудник, к.т.н.,

В.И. Ильин доцент, к.т.н.,

Р.В. Якушин доцент, к.т.н.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ, ДИСПЕРСНОСТЬ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (III), НИКЕЛЯ (II) И КОБАЛЬТА (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Представляет интерес изучить процесс формирования дисперсной фазы в растворах содержащих ионы металлов с различным pH гидроксиобразования, влияние физико-химических свойств дисперсной фазы на эффективность протекания электрофлотационного процесса в широком интервале pH. [1]

Объектом исследований являлись растворы, содержащие смесь малорастворимых коллоидно-дисперсных соединений хрома (III), никеля (II) и кобальта (II).

Изучено влияние pH среды на электрокинетический потенциал мВ (ζ), средний гидродинамический диаметр $d_{\text{ср}}$, мкм, и электрофлотационную активность малорастворимых соединений хрома (III), никеля (II) и кобальта (II). в воде α , %.

Перевод ионов металлов в дисперсную форму осуществлялся путём регулирования pH среды раствором NaOH. При исследовании однокомпонентных систем исходная концентрация ионов металлов составляла 50 мг/л. При исследовании многокомпонентных систем суммарная концентрация металлов также составляла 50 мг/л с массовым соотношением металлов 1:1. Эксперименты проводились в интервале pH 5–12.

Процесс электрофлотационного извлечения частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений хрома (III), никеля (II) и кобальта (II). проводился в непроточном аппарате объемом 0,5 л с нерастворимыми электродами. Анод – титановая пластина с оксидным рутениево-титановым покрытием (ОРТА), катод – сетка из нержавеющей стали.

Электрофлотационную активность частиц дисперсной фазы оценивали по степени извлечения α (%), которую рассчитывали, как отношение разницы между исходным C_0 и конечным C_t содержанием металла в растворе к исходному содержанию (суммарно в дисперсной и ионной формах): $\alpha = [(C_0 - C_t) / C_0] \cdot 100\%$.

Измерение массовой концентрации металлов в растворах осуществлялось по стандартизованной методике на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-АФА. Размер частиц определялся методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора частиц «AnalyseTTe NanoTec». Измерение дзета-потенциала частиц проводилось на лазерном анализаторе характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона «Malvern Zetasizer Nano».

На первом этапе работы изучено влияние pH среды на индивидуальную растворимость, соединений хрома (III), никеля (II) и кобальта (II). Установлено, что, начиная с pH = 7,5, более 98% процентов ионов хрома(III) образуют малорастворимые гидроксиды. Остаточная концентрация по ионам хрома(III) в растворе находится в диапазоне 0,05–0,1 мг/л. Максимально полный переход ионов никеля и кобальта в форму малорастворимых соединений (более 99%) происходит при pH = 9,0 и выше. При этом минимальные значения остаточной концентрации ионов Ni^{2+} и Co^{2+} в растворе не превышают 0,02 (pH = 10) и 0,09 (pH = 11) мг/л, соответственно.

Исследовано влияние pH среды на значения электрокинетического потенциала ζ дисперсной фазы, образующейся в растворах, содержащих ионы Cr(III), Ni(II) и Co(II) индивидуально и в смеси. Полученные данные представлены на рисунке 1 а. Показано, что в растворе, содержащем ионы всех трёх металлов (рис. 1 а, крив. 1), происходит усреднение электрокинетического потенциала дисперсной фазы, по сравнению с растворами, содержащими один металл (рис. 1 а, крив. 2–4).

На рисунке 1 б представлены зависимости среднего гидродинамического диаметра d_{cp} частиц малорастворимых соединений Cr(III), Ni(II) и Co(II) индивидуально и в смеси от pH среды. Установлено, что в растворе, содержащем ионы всех трёх металлов (рис. 1 б, крив. 1) средний гидродинамический диаметр частиц дисперсной фазы крупнее, чем в растворах, содержащих один металл (рис. 1 б, крив. 2–4). При этом кривая распределения частиц по размерам в зависимости от pH для трёхкомпонентной системы имеет два пика. Первый пик в области pH 7 – 8 соответствует образованию дисперсной фазы $Cr(OH)_3$, второй пик – образованию дисперсной фазы $Co(OH)_2$ и $Ni(OH)_2$. Показано, что в области

pH 9,5 – 10,5 d_{cp} частиц малорастворимых соединений Cr(III), Ni(II) и Co(II) в смеси больше, чем частиц индивидуальных соединений и достигает 140 мкм.

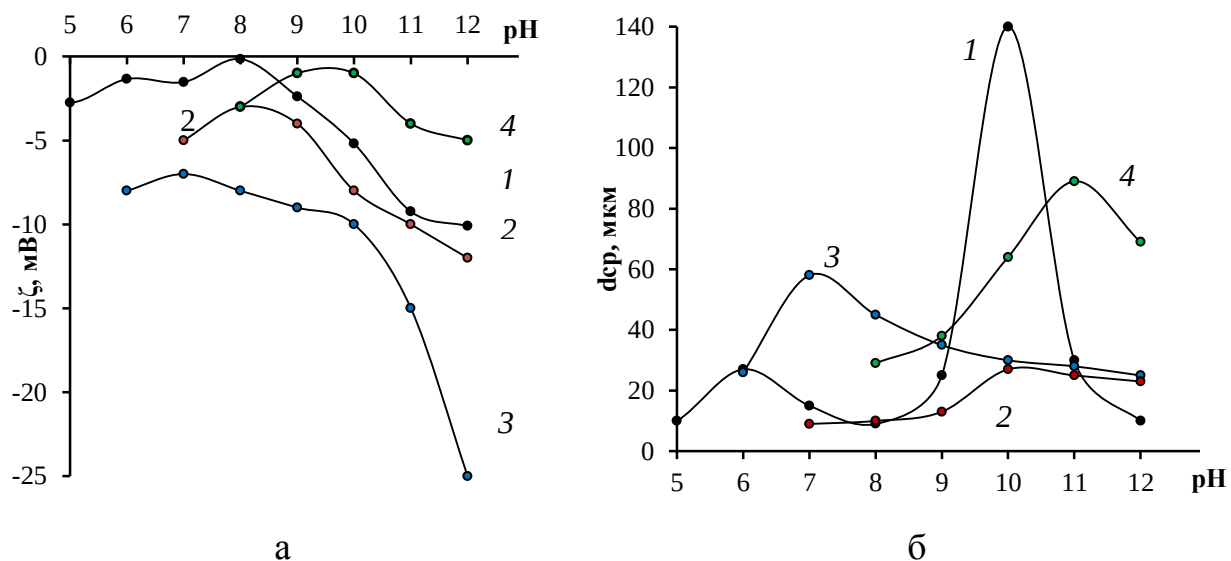


Рисунок 1 а – зависимость ζ -потенциала частиц малорастворимых соединений металлов подгруппы железа от pH среды в 0.001 M SO_4^{2-} : 1 – $Cr(OH)_3$ - $Ni(OH)_2$ - $Co(OH)_2$; 2 – $Co(OH)_2$; 3 – $Cr(OH)_3$; 4 – $Ni(OH)_2$; б – зависимость среднего гидродинамического диаметра d_{cp} частиц малорастворимых соединений металлов подгруппы железа от pH среды в 0.001 M SO_4^{2-} : 1 – $Fe(OH)_3$ - $Ni(OH)_2$ - $Co(OH)_2$; 2 – $Co(OH)_2$; 3 – $Fe(OH)_3$; 4 – $Ni(OH)_2$

С повышением pH размер частиц коллоидно-дисперсных соединений исследованных металлов проходит через экстремум. Это можно объяснить незначительным повышением растворимости дисперсной фазы в сильно щелочных областях и затруднением коагуляции частиц с высокими отрицательными значениями ζ -потенциалов.

Проведено сравнение физико-химических характеристик дисперсной фазы малорастворимых соединений Cr(III), Ni(II), Co(II) индивидуально и в составе трёхкомпонентной смеси в интервале pH 7–8 и 10–11. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Влияние дисперсных характеристик и ζ -потенциала малорастворимых соединений хрома(III), никеля(II) и кобальта(II) на их электрофлотационную активность индивидуально и в составе трёхкомпонентной системы

Дисперсная фаза	pH 7-8			pH 10-11		
	D_{cp} , мкм	ζ , мВ	α , %	d_{av} , мкм	ζ , мВ	α , %
Однокомпонентные системы Cr, Ni, Co						
Cr(III)	10-13,5	(-10)-(+10)	80 - 83	6-7	-(25-30)	50 - 60
Ni(II)	10 -29	-(1-3)	0 - 5	64 - 89	-(1-4)	97 – 98
Co(II)	9 - 10	-(3-5)	6 - 22	25 - 27	-(8-10)	97 – 98
Трёхкомпонентная система Cr-Ni-Co						

Cr(III)	7 - 8	-(1-5)	93-94	5-7	-(6-7,5)	94 -96
Ni(II)			64-72			94 -96
Co(II)			79-82			94 -95
0.01 M SO ₄ ²⁻ ; τ _{эф} = 10 мин						

Установлено, что в трёхкомпонентной системе Cr-Ni-Co, средний гидродинамический диаметр и электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы уменьшается по сравнению с индивидуальными растворами. Так, в интервале pH 7-8 средний гидродинамический диаметр частиц дисперсной фазы системы Cr-Ni-Co составляет 7-8 мкм, повышение pH растворов до 10-11 приводит к еще большему уменьшению частиц, значение $d_{ср}$ лежит в пределах 5-7 мкм. С повышением pH растворов электрокинетический потенциал частиц сдвигается в более отрицательную область (с (-4 – 0) мВ в растворах с pH 7–8 до - (6 -7,5) мВ в растворах с pH 10–11).

Исследование физико-химических характеристик и электрофлотационной активности многокомпонентной системы Cr(III)-Ni(II)-Co(II) показало, что частицы дисперсной фазы оказывают друг на друга сильное влияние: электрокинетический потенциал частиц усредняются. Наблюдается синергетический эффект, заключающийся в более полном извлечении ионов металлов в сильно щелочной области (pH 10-11).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58317X0068

ЛИТЕРАТУРА

1. Бродский В.А., Колесников В.И., Губин А.Ф., Ильин В.И. Механизм формирования заряда дисперсных частиц труднорастворимых соединений металлов в водных растворах // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 10. С 46.
2. Москвичева Е.В., Москвичева А.В., Игнаткина Д.О. и др. // Совр. пробл. науки и образов. 2014. № 6. С. 98.

УДК 678.029

Д.С. Новак, доц., к. техн. наук,
В.П. Плаван, проф., д-р техн. наук,
Н.М. Березненко, доц., к. техн. наук
Киевский национальный университет технологий и дизайна, Киев

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТОКОПРОВОДЯЩЕГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НАНЕСЕННОГО НА ПОЛИПРОПИЛЕНОВУЮ ОСНОВУ

В процессе роста производства полимерных материалов и расширения

областей их применения, все более необходимым является возможность изменения поверхностных свойств этих материалов с помощью покрытий. Покрытия также используются для стабилизации или улучшения исходных свойств полимерных материалов или для получения изделий с необходимыми декоративными характеристиками. Это обусловило создание электропроводных полимерных материалов, которые объединяют в себе свойства полимеров и необходимую величину электропроводности, а в некоторых случаях превосходят по комплексу свойств традиционные проводники.

В работе исследовались композиции на основе полипропилена (ПП), которые имели следующее соотношение компонентов (табл.).

Таблица 1– Соотношение компонентов в композициях

Номер образца	Толщина электропроводного слоя, мм	Содержание компонентов в электропроводном слое	
		нитроцеллюлозный лак, %	графит, %
1	0,2	70	30
2	0,2	60	40
3	0,2	50	50
4*	0,2	70	30
5*	0,5	60	40
6*	1,0	50	50

Примечание: * - композиция содержит в качестве основы ПП пленку.

Проведены исследования по влиянию толщины слоя на показатель электропроводности. Установлено, что при увеличении толщины слоя уменьшается удельное поверхностное электрическое сопротивление, которое измеряли с помощью тераомметра Е6-13А. На объемное электрическое сопротивление толщина слоя практически не влияет.

Полученные в работе зависимости электрического сопротивления композиционного материала на основе ПП от содержания графита представлены на рис. 1.

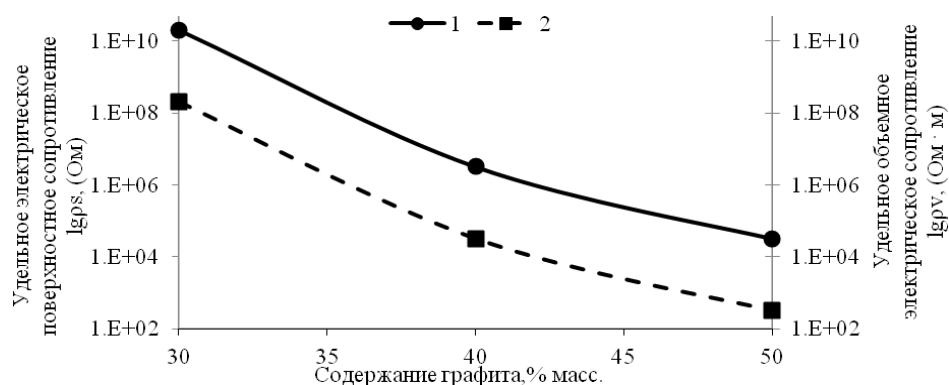


Рисунок 1 – Зависимость сопротивления ПП композиции от содержания графита: 1. Зависимость удельного поверхностного сопротивления токопроводящего слоя от содержания графита; 2. Зависимость удельного объемного сопротивления токопроводящего слоя от содержания графита

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что изменение содержания графита в лаке от 30 до 50% масс. приводит к определенным изменениям значений удельного объемного сопротивления. Полимерная композиция с толщиной шара 0,2 мм и содержанием наполнителя 30% масс. Имеет электрическое сопротивление, которое соответствует классу антистатических материалов; образец с содержанием 40 % масс. графита относится к классу полупроводников и экранирующих материалов; композиция с содержанием графита 50 % масс. показала свойства электропроводной композиции.

На рис. 2 представлена зависимость электрического сопротивления от толщины электропроводящего слоя. Анализируя данные графика можно отметить, что электропроводность образцов с поверхностным нанесением слоя графита выше по сравнению с ПП композицией, которая наполнена в массе графитом и лаком, поскольку в ней присутствует ПП.

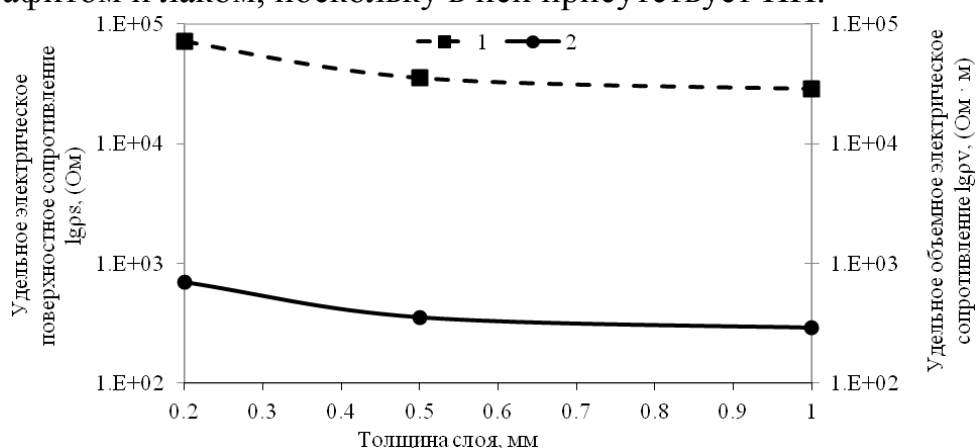


Рисунок 2 – Зависимость сопротивления от толщины слоя при содержании наполнителя 50 % масс.: 1. Зависимость удельного поверхностного сопротивления токопроводящего слоя от толщины; 2. Зависимость удельного объемного сопротивления токопроводящего слоя от толщины

Таким образом, из исследованных образцов наибольший показатель электропроводности имеет композиция, которая содержит 50 % графита с толщиной слоя 1 мм.

Изучение деформации и разрушения наполненных полимеров [1] может быть ценным источником информации о роли наполнителя, полимерного связующего и их взаимодействия при формировании физико-механических свойств наполненных систем.

Влияние дисперсного наполнителя на прочность наполненных композиций зависит от размера частиц и взаимодействия на границе раздела фаз [2-4]. При растяжении матрица деформируется с разрушением адгезионных связей с наполнителем, что в свою очередь уменьшает прочность и удлинение при растяжении высоконаполненных дисперсными частицами полимеров.

При введении в композиционный материал дисперсного наполнителя, материал становится более хрупким с увеличением содержания наполнителя, предел прочности и относительное удлинение при этом уменьшается. Это связано с уменьшением деформации в межсферолитных областях, в которых в основном концентрируется наполнитель, в результате уменьшения подвижности макромолекул под влиянием твердой поверхности [5].

Исследования показали, что предел прочности при разрыве уменьшается при увеличении содержания графита с лаком. У чистого ПП 35 МПа, а при введении графита снижается до 26 МПа. Также на показатель предела прочности влияет увеличение толщины нанесенного электропроводного слоя, при толщине слоя 1 мм предел прочности уменьшается до 22 МПа.

Выводы. В работе проведены исследования электропроводящих и физико-механических характеристик полимерных пленок с нанесением электропроводящего слоя. При нанесении электропроводящего графитового наполнителя на пленку в количестве 50 % масс. значение удельного поверхностного электрического сопротивления составляет $\sim 4,5 \cdot 10^3$ Ом, что объясняется присутствием нитроцеллюлозного лака в композиции.

Определены зависимости предела прочности и относительного удлинения при разрыве полимерных композиционных материалов от содержания наполнителя и толщины электропроводного слоя, которые находятся в пределах 22-35 МПа и 11,5-13,1 % соответственно. Показано, что увеличение содержания графита приводит к уменьшению указанных характеристик композиций.

Рациональной по электропроводящим и физико-механическим показателям, исходя из анализа литературных источников и проведенных исследований, является композиция с нанесением электропроводящего слоя толщиной 0,5 мм и содержанием графита в композиции 50 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коваленко Н.А., Сыроватская И.К. Исследование физических свойств композиций на основе политетрафторэтилена с электропроводящими наполнителями сложного состава // Пластические массы. – 2000 – № 4. С. 5-7.
2. Пат № 2280657 РФ, МГЖ7 С 08 L 79/08 Электропроводящий полимерный материал и способ его получения / Ишков А.В., Белоусов А.М., Головань О.В., Кононов И.С. (РФ) Опубл. 27 07 06, Бюл. № 21.
3. Лопанова Е.А. Оптимизация механизма сушки токопроводящих пленочных материалов / Е.А. Лопанова // Проблемы архитектуры и строительства Сб. XXI региональной научно-технической конференции / КрасГАСА. - Красноярск, 2003. - С. 138-141.
4. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Справочное пособие под ред. Г.С. Карца // Пер. с англ. Под ред. П.Г. Бабаевского. - М.: Химия, 1981.- 466 с.
5. Лысенко В.А. Углеродные электропроводящие композиты: системное проектирование и информационное моделирование / В.А. Лысенко //Химические волокна, 2012. –№ 1.

УДК 621.35

В.В. Штефан, доц., канд. тех. наук.,
А.С. Епифанова, аспирант,
Н.А. Канунникова, аспирант
Национальный технический университет «ХПИ», Харьков

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МОЛИБДЕН- И ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

ВВЕДЕНИЕ

Для современной техники и химических технологий используется широкий арсенал научных подходов для усовершенствования поверхностей материалов в целях повышения их служебных характеристик.

На сегодняшний день в электрохимии большую роль занимают модифицированные композиционные покрытия различными соединениями вентильных металлов, например, как молибден и титан [1-3]. Такие соединения обладают функциональными свойствами: значительной твердостью, коррозионной стойкостью, высоким термическим сопротивлением, износостойкостью, каталитической активностью в реакции выделения водорода [4,5]. Благодаря вышеперечисленным показателям, модифицированные композиционные покрытия являются перспективными материалами для разных областей применения, как в виде гальванических сплавов, так и оксидных пленок.

В работе исследовали структурно-фазовый состав молибден- и титансодержащих композиционных покрытий гальванического сплава Со-

Mo-TiO₂ на меди и оксидного слоя FeO_x-Mo_y (M=Ti или Mo) на нержавеющей стали.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Растворы готовили на дистиллированной воде с реактивов марок «ч» и «хч». Навески твердых веществ взвешивали на аналитических весах с точностью до четвертого знака. С помощью добавления NaOH доводили pH раствора до нужного значения.

Электролитическое формирование композиционных покрытий проводили с использованием источника постоянного тока Б5-44 в растворах [2,7]. Рабочие электроды подвергались предварительной подготовкой поверхности. Гальваностатический электролиз осуществляли в двухэлектродной системе с рабочим объемом 200 мл, при нагревании и непрерывном перемешивании магнитной мешалкой. Полученные образцы с покрытием промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе [6,7].

Таблица 1 – Режимы формирования композиционных покрытий

	Co-Mo-TiO ₂	FeO _x -Mo _y
Анод	платиновая сетка	сталь AISI 304
Катод	медь марки М0	платиновая нить
j, А/дм ²	10-40	8
t, °С	70	50-55
τ, мин	30 (2 слоя)	25

Исследования фазового состава полученных композиционных покрытий проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (CuKα-излучение) [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ используют для идентификации различных соединений в их химическом составе на основе полученной дифракционной картины из исследуемого образца. Определение вещества в покрытии производится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме.

По результатам анализа композиционного сплава Co-Mo-TiO₂ (рис. 1) было установлено, что в покрытии кроме оксидов кобальта, молибдена и титана определены фазы: Ti₂Co₂(MoO₄)₃, Mo₉O₂₆, Mo₂C, CoTi₂, CoTi, Co₇Mo₆, Co₃Ti, Co₂Mo₃, Co₂Mo₇, Mo, Co₃Mo, C, Co, Mo₉Ti, Mo₃C₂. Входящий в состав электролита лиганд трилон Б способствует появлению углерода в покрытии, о чем свидетельствуют пики на полученном спектре.

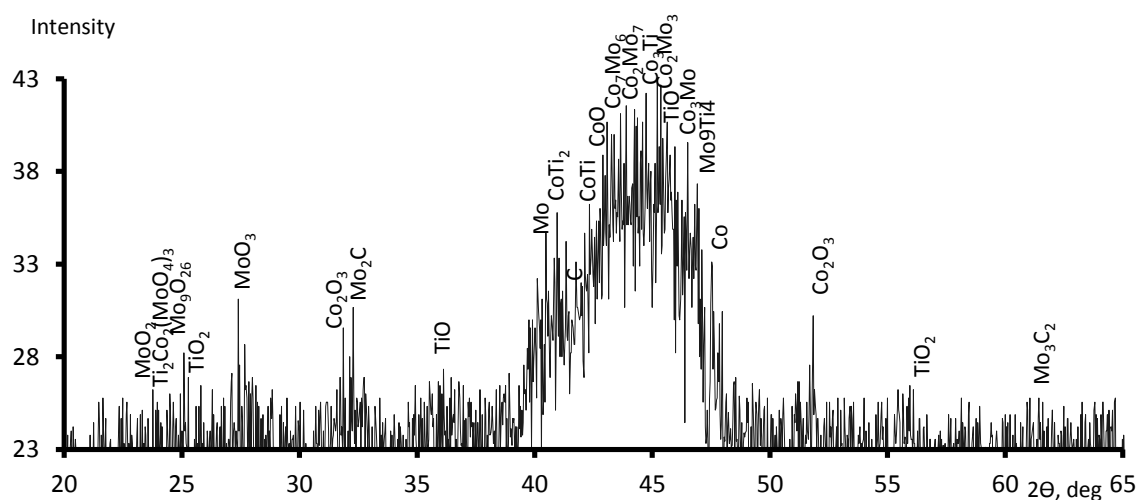


Рисунок 1 – Рентгенограмма композитного покрытия Co-Mo-TiO₂

В результате электролиза в молибден- и титансодержащих электролитах были получены плотные, беспористые композиционные оксидные пленки черного цвета на нержавеющей стали.

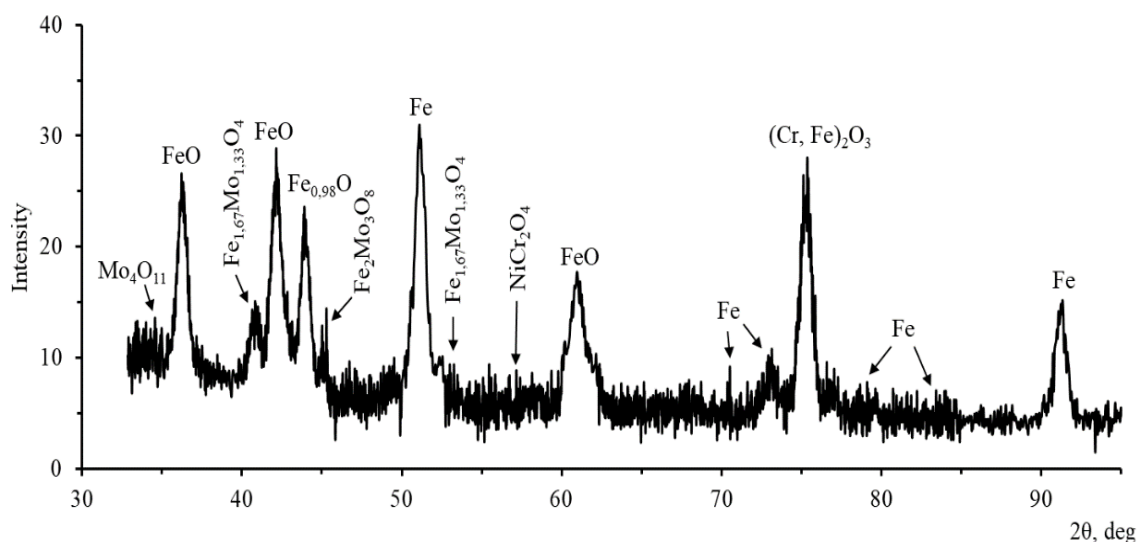


Рисунок 2 – Рентгенограмма оксидного слоя FeO_x-MoO_y

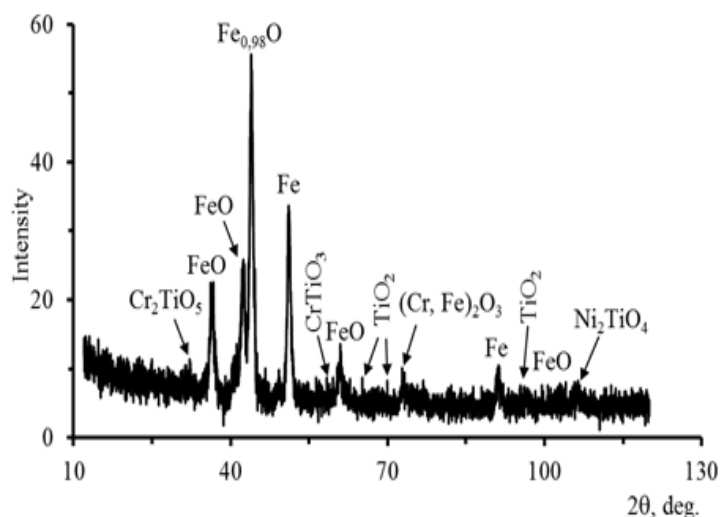


Рисунок 3 – Рентгенограмма оксидного слоя $\text{FeO}_x\text{-TiO}_y$

В покрытиях, сформированных в модифицированном сульфатном электролите помимо оксидов железа, обнаружены фазы, в которых содержатся соединения молибдена и титана в виде Mo_4O_{11} , $\text{Fe}_{1.67}\text{Mo}_{1.33}\text{O}_4$, $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (рис.2), Cr_2TiO_5 , CrTiO_3 , TiO_2 , Ni_2TiO_4 (рис.3). Структура кристаллическая.

ВЫВОДЫ

Результаты рентгенофазового анализа позволяют сделать вывод о структуре и фазах полученных композиционных сплавов и оксидных слоев, что не мало важно знать для дальнейшего изучения самих покрытий и возможных областей их применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shtefan V.V., Epifanova A.S., Koval'ova A.A., Bairachnyi B.I. /Electrolytic deposition of highly hard coatings of a cobalt–molybdenum alloy. // Material Science. 2017. Vol. 53. No. 1. P. 47–54.
2. Електроліт для нанесення покриття кобальт-молібден: пат. 112925 Україна: МПК7 (2006.01) C25D 3/52, № a201307706; заявл.20.04.2015;опубл. 10.11.2016,Бюл. № 21.
3. Корозійна поведінка сплаву Со–Мо у хлоридних розчинах / В.В. Штефан, О.О. Смирнов, А.О. Беженко, А.С. Єпіфанова, Н.О. Кануннікова, М. М. Метеньканич, С.А. Князєв // Physicochemical Mechanics of Materials (Физ-хим. мех. м-лов) 2018. Т.54. № 4. С. 62-67.
4. Вольтамперометрія осадження сплаву Со–Мо / В.В. Штефан, А.С. Єпіфанова, О.В. Кобзєв, М.М. Метеньканич // Вісник НТУ «ХПІ». 2018. № 39 (1315). С. 80-83.
5. В.В. Штефан, А.С. Епифанова, А.М. Мануйлов, Ю.Ю. Кучма, Н.А. Канунникова. Вольтамперометрия $d^4\text{--}d^{10}$ металлов // Современные электрохимические технологии и оборудование: матер. док. Междунар. науч - техн. конф., 24-25 ноября 2016.: – Минск: БГТУ, 2016. – 335с.

6. Баламут Н. С., Штефан В. В., Канунникова Н. А. Анодное поведение стали 08X18H10 в хлоридных растворах // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: XXVI Міжнар. наук.-практ. конф., 16-18 травня 2018р.: тези доп. – Харків:НТУ" ХП", 2018. – Ч. II. – 186с.

7. Shtefan V., Kanunnikova N., Pilipenko A., Pancheva H. Corrosion Behavior of AISI 304 Steel in Acid Solutions // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 6, No.P2. P. 149-156.

УДК 621.35

М. П. Османова, Г. Г. Тульский,
Л.В. Ляшок, Б. В. Павлов
Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ ПСЕВДОСПЛАВА WC – Co В РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Твердые сплавы карбид вольфрама – кобальт были одними из первых, получивших промышленное применение, и сфера их использования постоянно расширяется. Это в свою очередь приводит к появлению вольфрамсодержащих отходов, комплексная переработка которых является актуальной, поскольку позволяет вернуть ценные металлы (вольфрам, кобальт) в производственный цикл.

Существующие методы выделения компонентов псевдосплавов вольфрама отличаются друг от друга, не только режимом обработки, но и природой применяемых реагентов.

Электрохимические методы являются одним из возможных способов интенсификации переработки вольфрамсодержащего сырья. Они заслуживают особого внимания, так как позволяют при высоких показателях извлечения ценных компонентов существенно упростить технологическую схему и аппаратное оформление процесса, сократить продолжительность переработки отходов и улучшить экологические показатели. Сложность растворения твердых сплавов вольфрама состоит в различной способности его составляющих к окислению и пассивации [1].

Цель настоящей работы заключалась в разработке условий для селективного электрохимического растворения кобальта (металла – связки), перевода порошка вольфрама в шлам, исключая образование в шламе вольфрамовой кислоты.

Исследовали образцы псевдосплава вольфрама карбидного типа ВК – 6 (WC – 94%, Co – 6%). Анодное растворение псевдосплава проводили в электролитах с варьированным соотношением концентраций кислот и добавок при перемешивании и температуре 20 – 25 °С. Анодное поведение изучали методом вольтамперометрии. Поляризационные измерения проводили на потенциостате Р – 45Х при скорости развертки потенциала

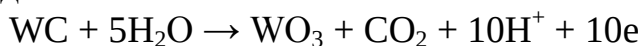
$2 \cdot 10^{-2}$ В/с в потенциодинамическом режиме. Выход компонентов по току определили гравиметрическим методом. Фазовый состав твердых образцов идентифицировали на рентгеновском дифрактомере ДРОН-4.0.

Исследование анодного поведения исходного сплава в растворе смеси кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ при соотношении 5:1 показало наибольшую эффективность благодаря одновременному действию окислителя – нитрат – иона и депассиватора – фторид – иона, который к тому же является лигандом.

Однако существенным недостатком такого способа переработки является использование высоких концентраций азотной кислоты, реагентов на ее нейтрализацию, необходимость применения специального оборудования и нейтрализация оксидов азота, которые выделяются в процессе электролиза. Кроме того, конечным продуктом является соединения вольфрама, которые требуют дополнительной переработки.

При использовании хлоридной кислоты, в качестве электролита для растворения сплава WC – Co, наблюдается уменьшение скорости процесса с увеличением концентрации кислоты. Такое явление обусловлено снижением электропроводности электролита. Конечный продукт окисления, в данном электролите, представляет собой смесь оксидов вольфрама и вольфрамовой кислоты.

Исследования по применению в качестве электролита серной кислоты проводились многими учеными [2,3]. Анодное поведение сплава WC – Co в растворах H_2SO_4 различной концентрации демонстрирует неполную селективность растворения кобальтовой связки. Возможна реакция (1) на вольфраме (IV) карбиде.



В интервале потенциалов 0,8 – 2 В в растворах HCl и H_2SO_4 происходит окисление вольфрама (IV) карбида с одновременным растворением металла – связки.

Для получения порошка вольфрама без соединений WO_3 и H_2WO_4 в шламе, в раствор серной кислоты вводили восстановитель – гексамин. Адсорбция добавки на поверхности сплава ограничивает возможность протекания процессов окисления вольфрама, что позволяет получать металлический вольфрам.

Таким образом, было установлено, что псевдосплав вольфрама карбидного типа WC – Co электрохимически растворим в растворах кислот HNO_3 , H_2SO_4 , HCl, при этом вольфрам переходит в шлам в виде WO_3 и H_2WO_4 . Установлено, что при использовании в качестве электролита водного раствора 4 моль·дм⁻³ H_2SO_4 , с добавкой 0,2 – 0,3 моль·дм⁻³ гексамина, процесс образования WO_3 и H_2WO_4 блокируется и происходит формирование порошка металлического вольфрама в шламе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Байрачний Б.І. Рідкісні розсіяні і благородні елементи. Технологія виробництва та використання / І. Байрачний, Л. Ляшок — Харків: НТУ «ХП», 2007. — 303 с
2. Кунтий О. І. Електрохімічне перероблення сплаву WC-Ni у розчинах H₂SO₄ / О. І. Кунтий, В. Т. Яворський, В. Р. Івашків [та ін.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 5. – С. 169–172.
3. Ivashkiv V. R. Four-factor optimization for electrochemical conversion of WC-Ni pseudo alloy in sulfuric acid solution / О. І. Kuntiyi, V. T. Yavorskyi, V. R. Ivashkiv, R. M. Kaminskii et I. V. Saldan // Chem. Eng. Comm. – 2012. – V.199. – P.838–848

А.С. Воробьёв, А.В. Исаков, А.Е. Галашев
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ КРЕМНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСПЛАВЕ KF–KCl–K₂SIF₆–SiO₂

Методом первопринципной молекулярной динамики, реализованном с помощью программного пакета Siesta [1], рассчитаны длины и энергии связи (Si-F, Si-O, F-Si-O) в комплексных анионах кремния, образующихся в расплаве KF–KCl–K₂SiF₆–SiO₂. Нами были рассмотрены следующие комплексы: фторидные (SiF_x, где x=4..7), оксифторидные (SiO₃F, SiO₂F₂, SiOF₃) и оксидные SiO_x и Si₂O_y, где x=2..4, а y=4..7. В этих комплексах могло быть разное соотношение между количеством атомов калия и кремния, начиная от систем без атомов калия, заканчивая системами имеющим три атома калия. Исследование проводили в рамках теории функционала электронной плотности с использованием базиса плоских волн. Для всех рассмотренных систем была произведена геометрическая оптимизация с использованием обобщённого градиентного приближения в форме PBE. Динамическую релаксацию атомов проводили до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 эВ. Энергию обрезания базиса плоских волн полагали равной 300 Ry. Термическую устойчивость комплексов кремния исследовали в термостате Нозе-Гувера после геометрической оптимизации. Комплексы кремния помещали в термостат и выдерживали при температурах 923, 1023, 1043 и 1073 К в течение 2000 временных шагов (один шаг имел длительность 1 фс).

Все энергии связи были рассчитаны по формуле:

$$E_{\text{binding}} = E_{\text{SiOF}} - N_{\text{Si}}E_{\text{MSi}} - N_{\text{F}}E_{\text{F}} - N_{\text{O}}E_{\text{O}},$$

где E_{SiOF} , E_{Si} , E_{F} и E_{O} – полная энергия комплекса, единичного иона (атома) кремния (Si⁴⁺), фтора (F⁻¹) и кислорода (O⁻²) соответственно, а N_{Si} , N_{F} , N_{O} – количество атомов кремния, фтора и кислорода в системе, соответственно.

DFT расчеты энергии связи выполнялись для комплексов различного состава, содержащих кремний. Такие комплексы могут образовываться в расплавах KF–KCl–K₂SiF₆. В качестве основных структур выступают

комплексы кремния типа $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{SiF}_7]^{3-}$. При нормальных условиях подобные структуры можно выделить в кристаллических решетках K_2SiF_6 и K_3SiF_7 . Эти компоненты обычно присутствуют в составе изучаемых расплавов. Мы также исследовали введение ионов K^+ в окружение комплексов $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{SiF}_7]^{3-}$.

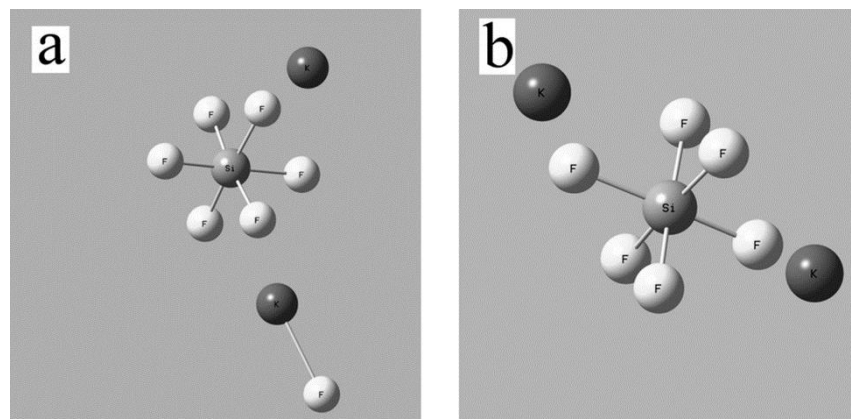


Рисунок 1 – Комплексы (a) $[\text{SiF}_7]^{3-}$ и (b) $[\text{SiF}_6]^{2-}$ в присутствии двух ионов K^+

На рисунке 1 показана структура комплексных соединений $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{SiF}_7]^{3-}$, полученная при добавлении двух катионов калия во вторую координационную сферу. Конфигурация, отражаемая рисунком 1a, свидетельствует о захвате ионом K^+ атома фтора, то есть происходит распад соединения $[\text{SiF}_7]^{3-}$, с образованием $[\text{SiF}_6]^{2-}$ и $[\text{KF}]^0$. В то же время соединение SiF_6 остаётся стабильным при добавлении двух катионов калия (рисунок 1b). В комплексах $[\text{SiF}_7]^{3-}$ и $[\text{SiF}_6]^{2-}$, свободных от ионов K^+ , были установлены длины связей Si-F. Эти результаты согласуются с соответствующими структурными данными для комплексов K_3SiF_7 [2] и K_2SiF_6 [3]. При рассматриваемых условиях наиболее отрицательной полной энергией обладает структура $[\text{SiF}_7]^{3-}$. Энергии связей для группировок $[\text{SiF}_7]^{3-}$ и $[\text{SiF}_6]^{2-}$ сопоставимы. Однако, наиболее вероятной все же выступает группировка $[\text{SiF}_6]^{2-}$ при средней энергии связей -113.195 эВ.

Расплавы на основе $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ имеют в своем составе оксифторидные и силикатные кремниевые комплексы различного состава. По результатам высокотемпературной Raman спектроскопии [4] были выделены комплексы кремния: $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Согласно результатам моделирования, полные энергии оксиднофторидных и силикатного комплексов кремния ($[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$, $[\text{SiO}_2\text{F}_2]^{2-}$, $[\text{SiOF}_3]$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$) имеют сопоставимые по величине отрицательные значения. Наличие фтора в составе комплексов кремния приводит к изменению энергии связи. В отсутствии ионов K^+

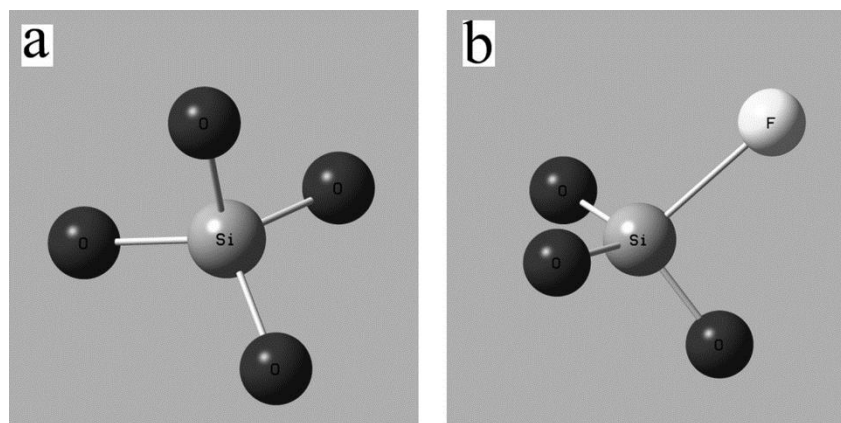
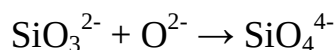
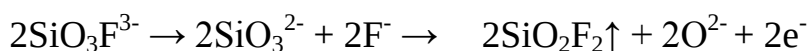
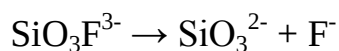


Рисунок 2 – Комплексные соединения SiO_4^{4-} и $\text{SiO}_3\text{F}^{3-}$ при температуре 973 К.

вблизи комплексов переход от $[\text{SiO}_4]^{4-}$ к $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ приводит к уменьшению энергии связей комплекса кремния и появлению более компактной упаковки с меньшей длиной связи. Дальнейшее увеличение содержания фтора в составе комплексов приводит к возрастанию энергии связей. Минимум энергии связи достигается в комплексе $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$, который является самым устойчивым. Следовательно, оксидно-фторидная группировка формирует более прочные связи. Таким образом, преобразование $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ становится вероятным, что подтверждается высокотемпературными Raman спектрами.

Комплексные группировки $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ показывают термическую стабильность при температурах меньше 1043 К. При этом в исследуемом температурном диапазоне оказывается вероятным преобразование $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$. Однако, из-за близкой величины энергии связей возможно замедление этого преобразования. Об обнаружении такой химической реакции в катодном процессе сообщалось при рассмотрении механизма электровосстановления кремния из расплавов $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ при растворении SiO_2 [5].

Увеличение температуры сверх 1043 К приводило к разрушению комплекса кремния $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ с образованием $[\text{SiO}_3]^{2-}$ и F^- . При температурах 1043 К и 1073 К создаются условия, когда наиболее вероятным становится $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Вероятно, в таких условиях могут протекать процессы разложения расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ связанные с преобразование оксифторидных комплексов в силикатный:



В целом это подтверждают данные ДСК расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$, представленные в работе [4], где показано, что после температуры 1033 К начинается интенсивное газовыделение SiF_4 из расплава, сопровождающиеся потерей массы. Результаты проведенных нами исследований дают основание считать, что в расплавах системы $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ относительно стабильными в диапазоне температур 973-1023 К являются комплексы: $[\text{SiF}_6]^{2-}$; $[\text{SiO}_4]^{4-}$; $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$. Для расплавов $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ в температурном диапазоне 973 – 1073 К наиболее вероятной группировкой является $[\text{SiF}_6]^{2-}$. Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-73-00227

ЛИТЕРАТУРА

1. J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D.Sanchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // Journal of Physics: Condensed Matter. 2002. 14(11) p 2745-2779
2. D.L. Deadmore, W.F. Bradley The Crystal Structure of K_3SiF_7 // Acta Cryst. 1962. 15 p. 186-189
3. J.H. James Redetermination of the structure hexafluorosilicate, K_2SiF_6 // Acta Cryst. 1984, C40, p. 570.
4. Zaykov, Y.P., Isakov, A.V., Zakiryanova, I.D., Chemezov, O.V., Redkin, A.A. Interaction between SiO_2 and a $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt // Journal of Physical Chemistry B 2014 118(6), p. 1584-1588
5. S. I. Zhuk, V. A. Isaev, O. V. Grishenkova, A. V. Isakov, A. P. Apisarov, Y. P. Zaykov Silicon electrodeposition from chloride–fluoride melts containing K_2SiF_6 and SiO_2 // J. Serb. Chem. Soc. 2017. v.82 (1) p. 51–62.

УДК 66.067.8

А.Н. Коржов, С.А. Лоза,
Н.А. Романюк, И.Д. Бондаренко
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар
shtrih_ooo@mail.ru

РЕСУРСОБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ КИСЛЫХ СТОКОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

В последние годы усилился интерес к ресурсосберегающим технологиям очистки, переработки и утилизации техногенных отходов (на предприятиях металлоперерабатывающей промышленности в технологических процессах образуются сточные воды с большим содержанием кислот, тяжёлых металлов и других компонентов). Такие токсичные вещества оказывают негативное влияние на человека и окружающую среду. По количеству сточных вод металлургическая промышленность находится на лидирующих позициях (при производстве тонны товарного никеля, ванадия, хрома, кобальта и др. образуется не менее ста кубических метров сливных вод) [1]. Для очистки и переработки сточных

вод применяют различные методы и способы (классические физико-химические, реагентные, электрохимические, мембранные и другие) [2]. Согласно национальной программе РФ «Экология» 2018-2024 – основной задачей является создание и внедрение энергоэффективных, ресурсосберегающих технологий водоснабжения (с нулевым жидким сбросом ZLD) с возможностью возврата ценных компонентов в производственный цикл.

В данной работе мы использовали электрохимический [3] метод переработки сточных вод (электродиализ с биполярными мембранами). Исследования проводили на лабораторной электродиализной установке (ЭД), мембранный пакет которой изготовлен из мембран отечественного производства РФ (МА-41, МК-40) размером 7,5 см х 25 см и электродиализаторе-синтезаторе (ЭДС) с применением биполярных мембран производства РФ МБ-3 и экспериментальной биполярной мембраной с нанокатализатором. Для экспериментов использовали ванадийсодержащий раствор, моделирующий сточные воды ванадиевого производства (в составе которого присутствуют: магний, ванадий, марганец, железо, кальций, сульфат ионы) с общим содержанием сульфатов 20-22 г/л.

Таким образом, в процессе переработки (электродиализ с биполярными мембранами) ванадийсодержащего раствора удалось переработать более 90% исходного раствора, рекуперировать большую часть серной кислоты и ионов металлов из исходного раствора. Обессоленный раствор по нормативам допускается для использования в технических целях в производство. Для полного извлечения серной кислоты и тяжёлых металлов возможно дальнейшая переработка концентрированного и обессоленного растворов с применением концентратора (ЭДК). Параметры растворов до и после электрохимической обработки показаны в таблице 1.

Таблица 1 – Состав растворов после электродиализной переработки

	рН	Концентрация H ₂ SO ₄ , г/л	Концентрация SO ₄ ²⁻ г/л
Исходный раствор	1,15	12,3	21,60
Камера концентрирования	0,69	39,3	51
Камера обессоливания	2,29	1,02	1,8

Анализ результатов данной исследовательской работы говорит о возможности создания перспективной, комплексной, ресурсосберегающей (на основе элетродиализа с биполярными мембранами) технологии переработки стоков металлургических предприятий с возможностью рекуперации кислот, регенерации природных ресурсов и предотвращению загрязнения окружающей среды.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ Госзадание проект 10.3091.2017/ПЧ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большина Е.П. Экология металлургического производства. Новотроицк: НФ НИТУ «МИСиС», 2012, 155 с.
2. Сидорова. Л.П., Методы очистки промышленных сточных вод. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2015, 114 с.
3. Пурселли Ж., Электродиаз с биполярными мембранами: основы метода, оптимизация применение, Электрохимия, 2002, Т.38, №8, С.1026-1033.

Т.В. Галковский, Н.В. Богомазова, И.М. Жарский
Белорусский Государственный Технологический Университет, Минск.
tgalkovskiy@gmail.com

ПОСЛОЙНЫЙ ИОННЫЙ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДОВ SN

Развитие технологии производства нанoeлектронных устройств сопряжено с разработкой ресурсосберегающих, экологических, доступных методов формирования нанoeлементов функциональных структур актуальных приборов, например химических сенсоров, солнечных элементов, фотодиодов. Возможным вариантом такой технологии является нанотехнологический метод ионного наслаивания или метод SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), который позволяет послойно формировать структурные элементы различной мерности с заданными электрофизическими свойствами при использовании несложного оборудования, а также разбавленных жидкофазных прекурсоров. Кроме того, к числу доступных методов формирования сульфидных пленок можно отнести также традиционную технологию электрохимического осаждения [1].

Объектами исследований в данной работе являлись тонкие пленки SnS_x . Выбор материала связан с тем, что узкозонный халькогенидный полупроводник класса A^4B^6 SnS является доступным, технологичным материалом и исследуется в связи с перспективами использования, например, в альтернативных недорогих солнечных элементах благодаря высокому значению коэффициента оптического поглощения.

Целью данной исследовательской работы являлось проведение сравнительного эксперимента по формированию пленок сульфидов олова методами ионного наслаивания и электроосаждения на поверхности планарных подложек ИТО/стекло при использовании источников одинаковой химической природы. В частности в качестве источника металлического компонента пленок использовался раствор SnCl_2 , а в качестве источника

неметаллического компонента – Na_2S и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Концентрация растворных прекурсоров указанных солей составляла 0,1-0,01 моль/л. Кроме того в ряде экспериментов ионное наслаивание сульфидных слоев проводилось на профилированной подложке включающие матричный диэлектрический слой пористого оксида алюминия и монокристаллический кремний.

При формировании пленок методом ионного наслаивания проводилась циклическая обработка в растворах катионного и анионного прекурсоров с последующим удалением избытка реагента с поверхности подложки путем промывки в дистиллированной воды. Количество циклов обработки варьировалось от 10 до 60. Продолжительность обработки подложек в растворах-прекурсорах и ванне промежуточной промывки составляла 10-300 с.

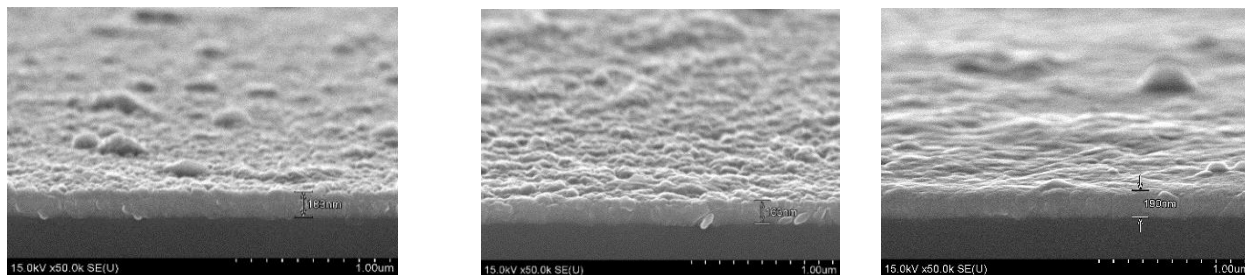
Формирование пленок сульфида олова методом электроосаждения проводилось в вольтстатическом режиме при напряжении на ячейке от 2 до 5 В. Электрохимическое осаждение сульфидных пленок является катодным процессом. В частности, при осаждении пленок SnS_x в качестве катода выступала электропроводящая подложка ITO/стекло. В качестве анода использовался платиновый электрод. Электродом служил насыщенный хлорсеребряный электрод. В электролит при электроосаждении, кроме вышеуказанных компонентов, вводился Na_2SO_3 с целью подавления гидролиза основного серосодержащего аниона. Продолжительность электроосаждения 30-60 мин.

После осаждения пленок методом ионного наслаивания и электроосаждения проводилась термическая обработка подложек при температурах 200-350 °С в течении 45 – 90 мин.

Полученные образцы пленочных структур SnS_x /ITO/стеклопластина исследовались методами растровой электронной микроскопии, двухзондовым резистивным методом электрофизических измерений, а также снимались вольт-амперные характеристики структур и максимальное фотоЭДС.

В опытах в качестве основного способа формирования пленок использовался метод ионного наслаивания на планарные электропроводящие подложки. Анализ полученных электронномикроскопических изображений (рисунок 1) позволяет констатировать, что образующиеся слои имеют плотноупакованную глобулярную структуру с размером структурных элементов порядка 50-100 нм. С увеличением числа циклов наслаивания, например, в диапазоне от 30 до 50 изменяется характер поверхности слоев. В частности, начиная от 40 циклов наслаивания на поверхности фиксируется образование островковых структурных элементов положительной топологии характерного вида. Это может быть обусловлено образованием локальных центров роста, форма которых определяется спецификой процессов массопереноса на границе подложка/раствор в условиях вертикального

расположения подложки. Кроме того, для образца, полученного в результате 50 циклов наслаивания зафиксировано сглаживание поверхности и увеличение высоты локальных центров роста.



а)

б)

в)

Рисунок 1 – Электронномикроскопические изображения структур SnS_x/ITO /стеклопластина при количестве циклов наслаивания 30 (а), 40 (б), 50 (в)

В данных опытах зафиксирована сублинейная монотонная зависимость толщины сформированной пленки, которая изменялась в диапазоне 60 – 140 нм, от количества циклов наслаивания при их варьировании в диапазоне 10–60 (рисунок 2, а). Такой результат подтверждается так же данными гравиметрических измерений подложек. Отклонение от линейности для зависимости между толщиной пленок и количеством циклов обработки явно проявляется при достижении количества циклов обработки, равном 50. Для этого же образца зафиксировано уплотнение объема и сглаживание поверхности пленки, что может обуславливать уменьшение величины измеряемой толщины слоя.

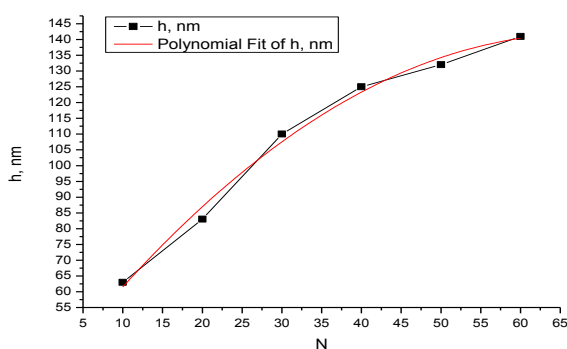


Рисунок 2 – Зависимость толщины (а) и электросопротивления (б) структур SnS_x/ITO /стеклопластина от количества циклов наслаивания

Максимальная скорость наслаивания наблюдалась при пониженных значениях количества циклов обработки (от 10 до 40) и составляла около 0,8 нм/мин или 3 нм/цикл. В случае 60 циклов обработки скорость наслаивания уменьшилась до 0,6 нм/мин или 2,3 нм/цикл. Полученные значения скорости

наслаивания хорошо коррелируют с литературными данными, например, при получении методом SILAR оксидных слоев.

Электрофизические измерения продемонстрировали немонотонную зависимость поверхностного электросопротивления пленок SnS_x , полученных методом SILAR, от их толщины. При этом величина электросопротивления полупроводниковых сульфидных пленок варьировалась от 44 до 88 Ом и в среднем на 40-80% превышала электросопротивление проводящего слоя ИТО.

В параллельных экспериментах по формированию пленок SnS_x методом электроосаждения не были получены сплошные наноразмерные сульфидные пленки, локальная толщина которых не превышала 20 нм (рисунок 3). Кроме того, для электрохимического осаждения получено пониженное в сравнении с методом SILAR значение линейной скорости роста на уровне 0,3 нм/мин.

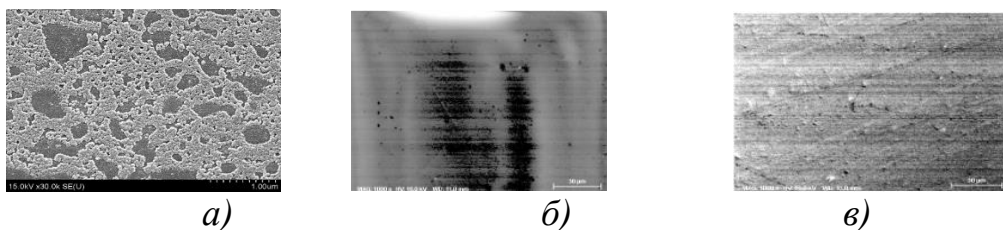


Рисунок 3 – Электронномикроскопические изображения структур SnS_x /ИТО/стеклопластина (а, в) и подложек ИТО/стеклопластина (б), полученных методом ионного наслаивания (а) или электроосаждения (в)

Такой результат может быть связан с неоднородностью распределения электрического поля по поверхности неметаллического проводящего слоя ИТО, что накладывает ограничения на использование электрохимического метода для нанесения полупроводниковых сульфидных пленок на неметаллические подложки. В наших опытах не выявлено существенных отличий в структуре пленок, полученных электроосаждением или ионным наслаиванием (при пониженном количестве циклов обработки).

ЛИТЕРАТУРА

1. Толстой, В.П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания // Журн. неорг. химии. 2013.Т.40.С. 240–245.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДОВ SnS МЕТОДОМ SILAR

Современный этап научно-технического прогресса связан с решением проблем рационального и эффективного использования материальных и энергетических ресурсов. Одними из приоритетных направлений научно-технического развития являются индустрия наносистем и энергоэффективность. В этой связи к основным задачам современного материаловедения относится, в том числе, и поиск новых методов получения наноструктурированных халькогенидов и оксидов переходных металлов, а также композиционных материалов на их основе. Востребованность этих материалов связана с целым комплексом ценных свойств, наличие которых позволяет их применять в оптоэлектронике, сенсорике и других областях науки и техники [1].

Наиболее активно пленочные структуры на основе сульфида олова изучаются в связи с активным развитием солнечной энергетики. В настоящее время при производстве солнечных панелей по-прежнему в основном используется высокочистый моно-, поликристаллический или аморфный кремний. Вместе с тем, все больший интерес у специалистов по фотовольтаике вызывают тонкопленочные, в том числе, гетероструктурные материалы с улучшенными адгезионными свойствами. Среди таких материалов заметное место занимает полупроводниковый SnS , ширина запрещенной зоны которого близка к кремнию [2].

Объектами исследований в данной работе являлись тонкие пленки SnS_x . Сульфид олова является альтернативным фотовольтаическим материалом в новом поколении тонкопленочных солнечных ячеек, способным заменить хорошо известные функциональные материалы на основе CdTe , содержащие токсичный кадмий [1]. Кроме того, новые возможности применения оптических свойств SnS в видимом диапазоне спектра открывает переход от микрокристаллического состояния в наноструктурированное.

Развитие технологии производства нанoeлектронных устройств сопряжено с разработкой ресурсосберегающих, экологических, доступных методов формирования нанoeлементов функциональных структур актуальных приборов, например химических сенсоров, солнечных элементов, фотодиодов. Возможным вариантом такой технологии является нанотехнологический метод ионного наслаивания или метод SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), который позволяет послойно формировать структурные элементы различной мерности с заданными

электрофизическими свойствами при использовании несложного оборудования, а также разбавленных жидкофазных прекурсоров [2].

В рамках данной исследовательской работы проводился эксперимент по формированию пленок сульфидов олова методами ионного наслаивания на поверхности планарных подложек ИТО($\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$)/стекло при варьировании времени обработки в растворах-прекурсоров. В качестве источника металлического и неметаллического компонента пленок использовались 0,1-0,01 моль/л растворы SnCl_2 и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ соответственно.

Пленки сульфида олова были получены методом ионного наслаивания при циклической обработке в растворах катионного и анионного прекурсоров с последующим удалением избытка реагента с поверхности подложки путем промывки в дистиллированной воде. Количество циклов обработки во всех опытах составляло 50. Продолжительность обработки подложек в растворах-прекурсорах и ванне промежуточной промывки варьировалась от 5 до 300 с. Окончательная термическая обработка подложек проводилась при температурах 200-350 °С в течении 45 – 90 мин.

Полученные образцы пленочных структур $\text{SnS}_x/\text{ITO}/\text{стеклопластина}$ исследовались методом растровой электронной микроскопии, двухзондовым резистивным методом, а также с помощью фотовольтаических измерений.

В наших опытах варьирование времени выдержки подложек в растворах прекурсоров и в промывочных ваннах привело к существенному изменению толщины и морфологии получаемых покрытий. В качестве стандартного хронометрического режима была выбрана схема обработки подложек в каждой из ванн в течении 60 с [2].

При данных условиях удалось получить пленку с плотноупакованную глобулярной структурой и размером структурных элементов порядка 50-100 нм (рисунок 1, а). Структура характеризуется пониженной шероховатостью поверхности пленки. Скорость формирования при этом можно оценить примерно в 4 нм/цикл или 0,9 нм/мин. Данная величина хорошо согласуется с литературными данными о процессах формирования тонких сульфидных пленок жидкостными методами [2].

Увеличение времени выдержки подложек в рабочих растворах от 60 до 300 с привело к уменьшению толщины сульфидных пленок. В этом случае было зафиксировано снижение толщины пленки примерно в 2,4 раза (рисунок 1, б). Также было отмечено наличие глобулярных частиц с пониженным размером глобул в диапазоне от 20 до 70 нм. Скорость формирования снизилась до 1,6 нм/цикл или 0,08 нм/мин.

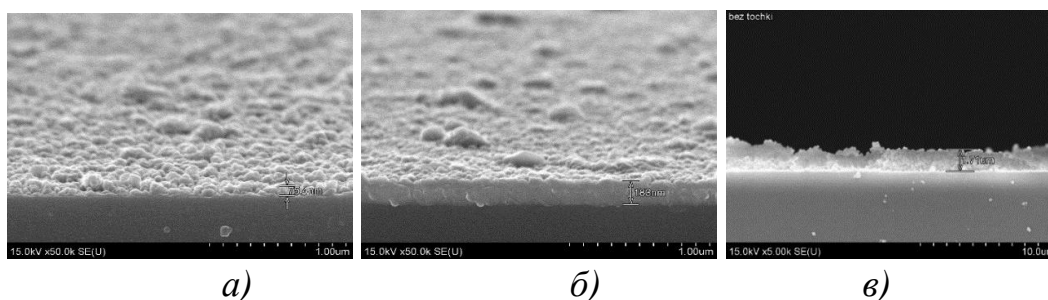


Рисунок 1 – Электронномикроскопические изображения структур $\text{SnS}_x/\text{ITO}/\text{стеклопластина}$ при времени обработки в течении (а) 300 с, (б) 60 и 5 с (в) с в растворах прекурсоров

Снижение толщины получаемых функциональных покрытий и уменьшение скорости их формирования может быть свидетельством того, что при более долгой выдержке в промывных ваннах может идти частичное растворение мономолекурного слоя, а также удаление ранее сформированной пленки сульфидов SnS_x .

Снижение времени выдержки подложек ИТО/стеклопластина в рабочих растворах от 60 до 5 с позволило сформировать пленки повышенной толщины около 1,8 мкм, однако пониженного качества (рисунок 2). Полученная структура $\text{SnS}_x/\text{ITO}/\text{стеклопластина}$ также характеризуется глобулярным составом с размером глобул от 100 до 150 нм. Скорость формирования пленки SnS_x можно оценить на уровне 36 нм/цикл или 108 нм/мин.

Повышенную толщину функционального покрытия при малой выдержке в растворах прекурсоров можно объяснить неполным удалением избытка металлического и неметаллического компонента пленки SnS_x , а также сопутствующим гидролизом осаждаемых ионов.

Электрофизические параметры сформированных пленочных структур монотонно коррелируют с толщиной сформированной функциональной пленки. В частности, наиболее высокоомной оказалась структура на основе полупроводникового слоя толщиной порядка 70 нм, что соответствует резистивной теории тонких пленок (рисунок 2).

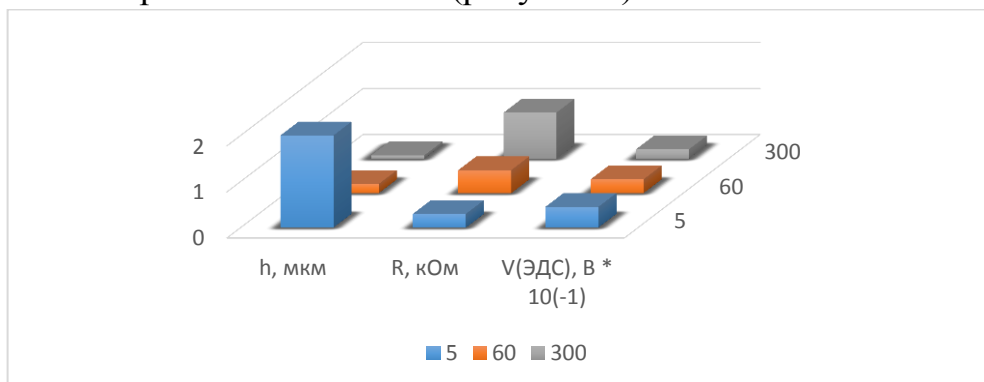


Рисунок 2 – Толщина, электросопротивление и фотоЭДС пленочных структур $\text{SnS}_x/\text{ITO}/\text{стеклопластина}$ полученных при различном времени обработки (5, 60 и 300 с)

Измерение фоточувствительных характеристик полученных структур показало, что наибольшей величиной фотоЭДС обладали индивидуальные сульфидные пленки, полученные при минимальном времени обработки в растворах прекурсоров. Для них величина генерируемой фотоЭДС составляла примерно 45 мВ при действии на образец смешанного света от источника мощностью около 11 Вт. Такой результат также монотонно коррелирует с толщиной пленки, что позволяет связать его с повышенной концентрацией фотоактивируемых носителей заряда на фоне повышенной концентрации термоактивируемых электроактивных центров.

Отсутствие линейной корреляции между толщиной, временем обработки и электрофизическими параметрами пленочных структур $\text{SnS}_x/\text{ITO}/\text{стеклопластина}$ на фоне наличия монотонной качественной корреляции между ними с учетом малого ресурса работы растворов прекурсоров в режиме коротких обработок позволяет выделить на данном этапе в качестве предпочтительного варианта обработку в течении 60 с, обеспечивающего достаточно высокую скорость управляемого наслаивания на уровне 4 нм/цикл или 0,9 нм/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sinsermsuksakul P., Chakraborty R., Kim S.B., Heald S.M., Buonassisi T., Gordon, R.G. Antimony-doped tin (II) sulfide thin films // Chemistry of Materials. – 2012. – Vol. 24, № 23. – P. 4556–4562.
2. Толстой, В.П. Синтез тонкослойных структур методом ионного наслаивания // Журн. неорг. химии. 2013.Т.40.С. 240–245.

УДК 661.13

А.В. Романовская, магистрант,
В.В. Жилинский, доцент, канд. хим. наук,
А.А. Черник, доцент, канд. хим. наук
БГТУ, Минск

МЕТОД ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ ОКСИДНЫХ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ ГАЗОСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

Сверхтонкие пленки и эпитаксиальные гомо- и гетерослои из оксидов олова и молибдена широко используются при создании эффективных фотопреобразователей, излучателей и сенсоров, а также для получения биполярных и полевых транзисторных структур на основе полупроводниковых соединений [1]. В последние несколько лет определилось новое направление организации наноструктурированных пленочных композитов, которое связано с использованием высокоупорядоченных матриц из анодного оксида алюминия (АОА). При совмещении методов нанопористого анодирования алюминия и

последующего осаждения в пористой матрице нанокомпозитов электрохимическим методом открываются возможности для формирования уникальных пленок для светодиодов, микросенсоров, солнечных батарей и различных элементов микроэлектроники [2, 3]. В данной работе проводились исследования процесса формирования хеморезистивных молибденовых оксидных пленок в матрице АОА из водных растворов электрохимическим методом.

Матрицу АОА формировали методом двухстадийного электрохимического анодирования Al, напыленного на Si подложку, в 0,4 М водном растворе винной кислоты. Условия анодирования обеспечивали размер и профиль пор, позволяющий провести равномерное заполнение матрицы. Послойное осаждение гидроксидов молибдена в матрицу АОА осуществляли с помощью вольтамперометрического циклирования. После эксперимента образец высушивают и отжигали в течение 30 минут при температуре 750° (Рис. 1) и проводили измерение электросопротивления в присутствии этанола до 100-500 ppm.

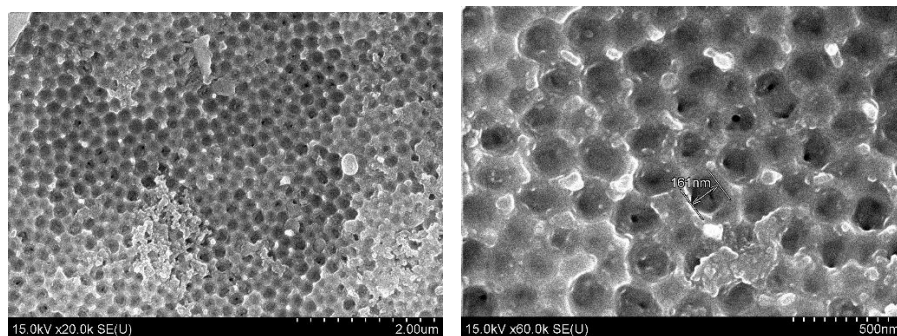
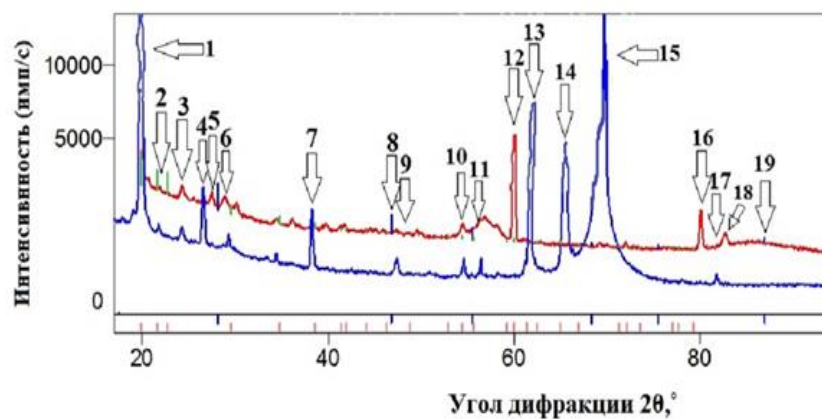


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности образца, полученного после проведения эксперимента

Рентгенограммы покрытия, полученные при съемке с фокусировкой по Брэггу-Брентано и касательной съемке (Рис. 2), показывают наличие узких пиков различной интенсивности рентгеновского излучения на углах 28, 48, 57 и 70°, соответствующих кристаллографическим отражениям (110), (220), (311) и (400) от плоскостей решетки монокристаллического кремния. Кроме того, наличие на углах 20°, 26° в области 60-70° незначительного количества узких рефлексов от плоскостей оксидов кремния, алюминия и молибдена также свидетельствует о мелкокристалличности структуры сформированной системы.



1 - SiO ₂	6 - SiO ₂	12 - MoO ₃	
2 - SiO ₂	7 - SiO ₂	13 - SiO ₂	
3 - MoO ₃	8 - Si	14 - SiO ₂	17 - Al ₂ O ₃
4 - Al ₂ O ₃ ;MoO ₃	9 - SiO ₂	15 - SiO ₂	18 - MoO ₃
5 - Si	10 - MoO ₃	16 - MoO ₃	19 - Si
	11 - MoO ₃		

Рисунок 2 – Рентгенограмма поверхности для образца, полученного после 15 циклов динамической поляризации в 1% (NH₄)₂Mo₇O₂₄, 5% H₂SO₄ до (1) и после (2) отжига при 750°C

Исследования хемочувствительных свойств из смеси оксидов молибдена, осажденных на пористую матрицу АОА, показали, что их чувствительность к низким концентрациям этанола (100–500 ppm) существенно превышает чувствительность аналогичных гладких пленок, что делает такие системы перспективными в качестве чувствительных элементов высокоточных газовых микросенсоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Г.Н., Григорьев Е.И., Григорьев А.Е., Воронцов П.С., Завьялов С.А., Трахтенберг Л.И. // Хим. физика, 1998. Т. 17. № 6. С. 180–185.
2. Энциклопедия технологии полупроводниковых материалов. Электронная структура и свойства полупроводников. Том 1. / Пер. с англ. под ред. Э.П. Домашевской. – Воронеж: Водолей, 2004. – 982 с.
3. Неорганические структуры как материалы для газовых сенсоров / Р.Б. Васильев, Л.И. Рябова, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 10. – С. 1019-1038.

А.Н. Мурашкевич¹, О.А. Алисиенок¹, Т.Ф. Кузнецова²
¹ БГТУ, Минск,
² ИОНХ НАНБ, Минск

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$

Сорбция органических молекул на неорганическую подложку приводит к получению новых функциональных материалов: аналитических реагентов, сорбентов, катализаторов, обладающих каталитическими или фотохимическими свойствами, биологической активностью. Модификация оксидов металлов и кремния органическими молекулами развивается для нужд ВЭЖХ, а также с целью повышения стабильности наноразмерных частиц. Полезные свойства получаемых композитов зависят от свойств поверхности, и в частности, от количества и природы активных сайтов поверхности. Поэтому разработка методов управляемой модификации свойств поверхности наноразмерных неорганических оксидов является чрезвычайно актуальной задачей [1].

Существует два подхода к решению поставленной задачи: усложнение морфологии поверхности оксидов, расширение спектра активных центров за счет получения композиционных материалов, а также поверхностная модификация полидентатными органическими соединениями. Последние отличаются наличием нескольких центров, как правило, различной природы, способных к связыванию с неорганической подложкой, что наряду с включением органической молекулы непосредственно в структуру геля, может существенно повысить прочность связывания органического компонента и носителя [2].

Широко исследована модификация оксидов металлов органическими молекулами путем физической сорбции – получение импрегнатов или сорбатов. Недостатком данного подхода является невысокая прочность гибридных органо-неорганических композитов. Применение метода химической привязки требует дополнительной функционализации органической молекулы и (или) неорганической подложки, что приводит к увеличению стоимости целевых материалов. Введение органических модификаторов в процессе синтеза позволяет повысить прочность связи органических модификаторов с подложкой, а также существенно упростить процесс модификации композита.

В представленных исследованиях использовались композиты $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, полученные из различных исходных компонентов и отличающиеся методиками синтеза: 1) соосажденные композиты, получали из алкоксидов кремния (ТЭОС) и титана (ТБТ) по методике совместного гидролиза прекурсоров; 2) «золь-золь» композиты, получали из золя SiO_2 (синтезирован из гексафторкремниевой кислоты) и золя TiO_2 (получен пептизацией

предварительно осажденного гидратированного диоксида титана сильными кислотами); 3) «золь-ТБТ» композиты получали при взаимодействии золя SiO_2 и тетрабутоксид титана; 4) композиты «ядро-оболочка», где в качестве ядра использовали микросферические частицы SiO_2 (полученные осаждением из жидкого стекла), на которые в режиме гетероадагуляции осаждалась оболочка из золя диоксида титана.

Структурно-сорбционные свойства композита на границе раздела газ/твердое оценивали из изотерм низкотемпературной (77 K) физической адсорбции-десорбции азота, измеренных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP. Исследование кислотно-основных свойств поверхности синтезированных образцов проводили индикаторным методом по адсорбции красителей различного типа из водных растворов.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота композитов относятся к типу IV с гистерезисом H3. Удельная поверхность немодифицированных композитов составляет 270–320 $\text{м}^2/\text{г}$, сорбционный объем – до 0,2–0,3 $\text{см}^3/\text{г}$. При этом композит, полученный из золь (образец 1 рисунок 1) обладает значительно более высокими сорбционными характеристиками и выраженным гистерезисом.

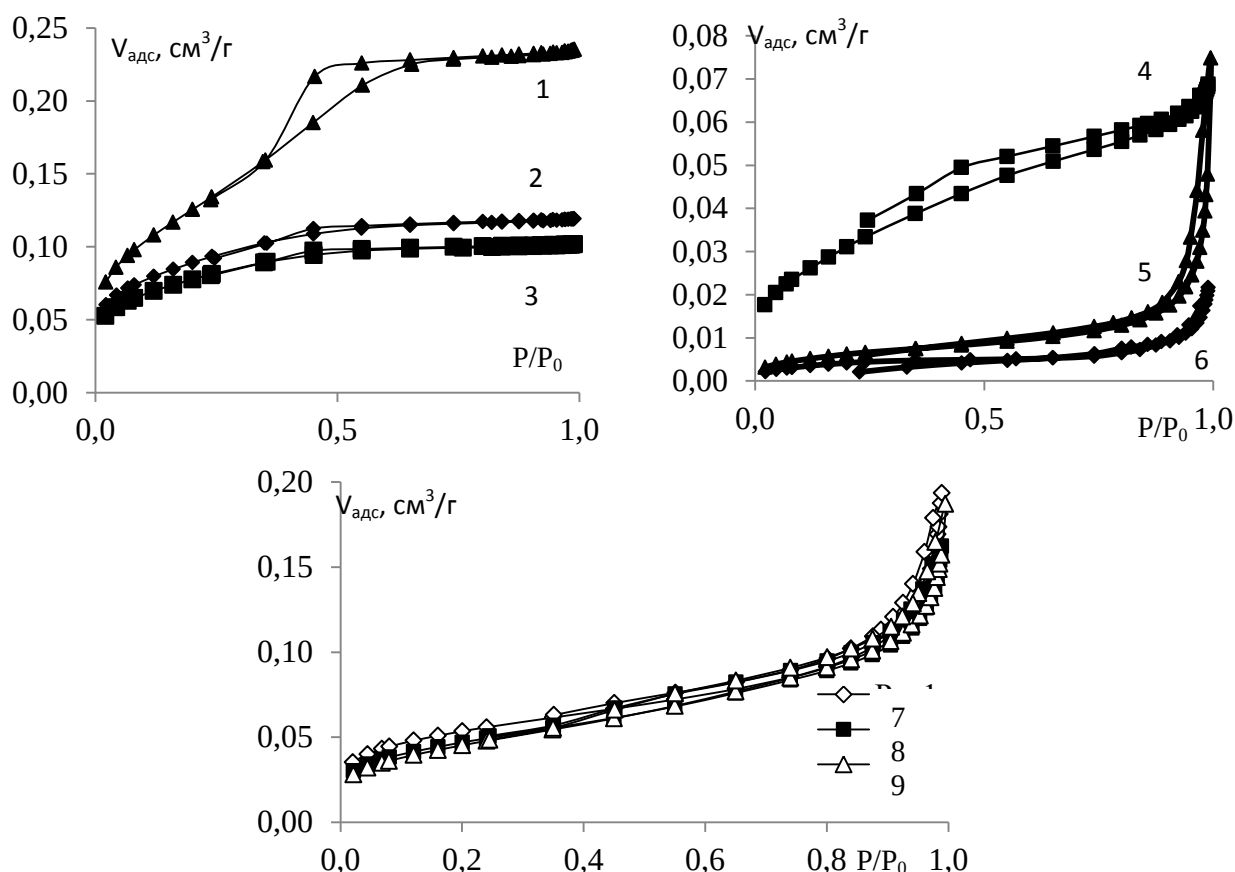


Рисунок – 1. Изотермы адсорбции-десорбции композитов $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$: немодифицированные композиты $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 1 – золь-золь композит, 2 – получен из алкоксидов, 3 – золь $\text{SiO}_2\text{+ТБТ}$; $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, модифицированные кислотами: 4 – 2-хлор-4-нитробензойной, 5 – салициловой, 6 – терефталевой; композиты «ядро-оболочка»: 7 – без модификатора, 8 – L-винная кислота, 9 – салициловая кислота

Таблица 1 – Условия синтеза и кислотно-основные центры поверхности в композитах SiO₂ – TiO₂

Тип образца	Кислота-модификатор, соотношение композит : кислота	Условия промывки	S _{уд} , м ² /г	Σ	1,3	2,1	3,46	4,1	5	6,4	7,3	8
SiO ₂ -TiO ₂ из алкоксидов	Без модификатора	–	319****	43,24	10,04	2,08	0,50	13,86	3,22	9,96	3,23	0,35
	Пиромеллитовая (1:0,25)	отпечаток	–	8,98	0,00	0,00	0,00	4,48	4,5	0,00	0,00	0,00
	2-хлор-4-нитробензойная (1:0,25)	отпечаток	117****	44,25	2,02	0,10	0,00	2,57	17,99	6,11	10,58	4,88
Композит золь SiO ₂ - ТБТ	Без модификатора	–	189/434	56,46	13,99	5,78	4,37	8,44	19,58	0,00	2,63	1,67
	L-винная (1:0,1)	отпечаток	159	46,86	13,24	2,2	1,11	2,59	23,05	3,79	0,43	0,45
	L-винная (1:0,25)	отпечаток	179/421	46,27	14,57	2,19	0,93	3,17	21,73	0,00	3,17	0,51
	L-винная (1:0,5)	отпечаток	54	64,86	19,91	4,26	0,00	5,05	23,41	0,00	4,7	7,53
Ядро-оболочка	Без модификатора	–	216/192	28,24	5,68	0,00	0,00	10,83	2,23	7,30	2,20	0,00
	*L-винная (1:0,25)	отпечаток	166	22,17	11,15	0,00	0,00	5,54	5,48	0,00	0,00	0,00
	**L-винная (1:0,25)	отпечаток	–	42,59	19,00	4,16	0,00	0,00	19,43	0,00	0,00	0,00
	*Малоновая (1:0,25)	без отмывки	–	64,00	12,72	10,93	4,83	12,41	4,25	9,51	9,35	0,00
	** Малоновая (1:0,25)	отпечаток	170****	54,95	16,13	0,00	0,00	12,82	22,73	0,56	2,71	0,00
	** Миндальная (1:0,25)	отпечаток	–	51,15	18,80	0,00	0,57	6,62	19,24	0,00	5,92	0,00
	2-хлор-4-нитробензойная (1:0,25)	отпечаток	117**	40,38	7,02	0,00	1,10	13,63	18,63	0,00	0,00	0,00
	** Салициловая (1:0,25)	отпечаток	24****	45,95	13,05	0,00	0,00	18,14	9,40	3,70	1,66	0,00
Примечание: температура обработки всех образцов 60 °С. Массовое соотношение между оксидами SiO ₂ – TiO ₂ = 50:50. * Кислота вводилась в суспензию диоксида кремния на стадии синтеза; ** Кислота модификатор вводилась после синтеза и отмывки композита; *** Образцы прокалены при 500°С 2 ч												

Модифицирование композиционных материалов органическими кислотами приводит к уменьшению текстурных характеристик композитов, особенно это заметно при введении органического модификатора на начальной стадии формирования композита.

Частицы композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » образуют сложные агрегаты неправильной формы, сохраняя при этом сорбционный объем до $0,18\text{--}0,22\text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность составляет $192\text{ м}^2/\text{г}$. Для них также проявляется тенденция в уменьшении дисперсности и сорбционной емкости в присутствии органических кислот (образцы 7–9, рисунок 1), однако эта зависимость выражена слабее.

Кислотно-основные центры исследованных композитов SiO_2 – TiO_2 характеризуются достаточно широким диапазоном pK , особенно это касается не модифицированных образцов. Природа исходных и модифицирующих компонентов, их содержание, порядок введения, условия промывки приводят к существенному изменению количества кислотно-основных центров поверхности и их природы.

Модификация образцов золь-золь пиромеллитовой кислотой значительно снижает концентрацию активных центров поверхности. Введение 2-хлор-4-нитробензойной кислоты практически не изменяет общее количество центров, однако изменяет их распределение, в частности увеличивает содержание активных центров в щелочной области.

Введение органических кислот в композиты «ядро-оболочка» приводит к росту общей концентрации активных центров поверхности, однако их различие по значению pK уменьшается, в частности, существенно снижается количество активных центров с $\text{pK} > 6$. При этом наиболее широкий спектр активных центров поверхности показывают образцы, модифицированные малоновой кислотой. Отмывка таких образцов для формирования отпечатка приводит к уменьшению валового количества активных центров и снижению их дисперсии по pK .

Таким образом, показано, что в результате модификации композитов SiO_2 – TiO_2 , полученных различными методами с применением прекурсоров различной природы, происходит изменение не только структурно-адсорбционных свойств, но и кислотно-основных характеристик поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (Проект № X18P-032).

ЛИТЕРАТУРА

1. Титова Ю. А., Федорова О. В., Русинов Г. Л., Чарушин В. Н. Оксиды металлов и кремния – эффективные катализаторы процессов препаративной органической химии // Успехи химии.– 2015.– 84.– № 12.– С. 1294.

2. Федорова О. В., Мурашкевич А. Н., Корякова О. В., Русинов Г. Л., Чарушин В. Н. Структурно управляемое модифицирование поверхности индивидуальных и двойных оксидов Si, Ti, Al, и Zr органическими молекулами. Новые подходы и возможности //Тезисы пятой Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018». – СПб.: Издательство «Лема», 2018 г.– С. 108–109.

Л.В. Шмыглева, А.Е. Укше,
Л.С. Леонова, А.В. Черняк
ИПХФ РАН, Черноголовка

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ КАЛИКСАРЕНА И ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Разработка дешевых, быстродействующих, стабильно работающих сенсоров на водород и монооксид углерода стала особо востребована в связи с решениями задач альтернативной энергетики. Поэтому поиск новых материалов для использования в качестве электролита в твердотельных потенциометрических сенсорах является актуальной задачей.

В сенсорах такого типа в качестве протон проводящей мембраны чаще всего используют хорошо проводящие твердые электролиты типа гетерополисоединений (ГПС, рис. 1) [1]. Недавно нами был обнаружен новый класс высокоэффективных протонных проводников – каликсаренсульфокислот (рис. 1) [2], существенным достоинством которых является их пластичность, позволяющая формировать сенсоры без введения в электролит дополнительных непроводящих пластифицирующих добавок типа полиэтилена или тефлона. [3]

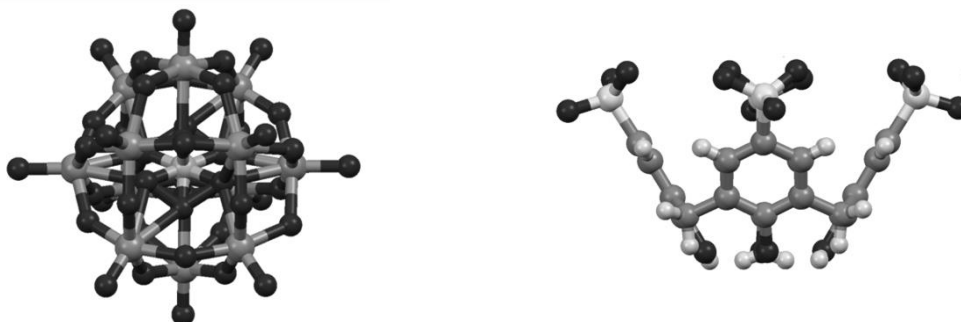


Рисунок 1 – Структура фосфорновольфрамовой кислоты (слева) и каликс[4]аренсульфокислоты (справа)

Ранее нами была показана стабильность, работоспособность при естественных температурах и толерантность к СО при концентрациях до 200 ppm композитных систем на основе каликсарена и фосфорновольфрамовой гетерополикислоты в потенциометрических сенсорах на водород. [3] Однако, причина сложной нелинейной зависимости протонпроводящих и сенсорных свойств от состава электролита (рис. 2) оставалась неясной и потребовала дополнительных исследований.

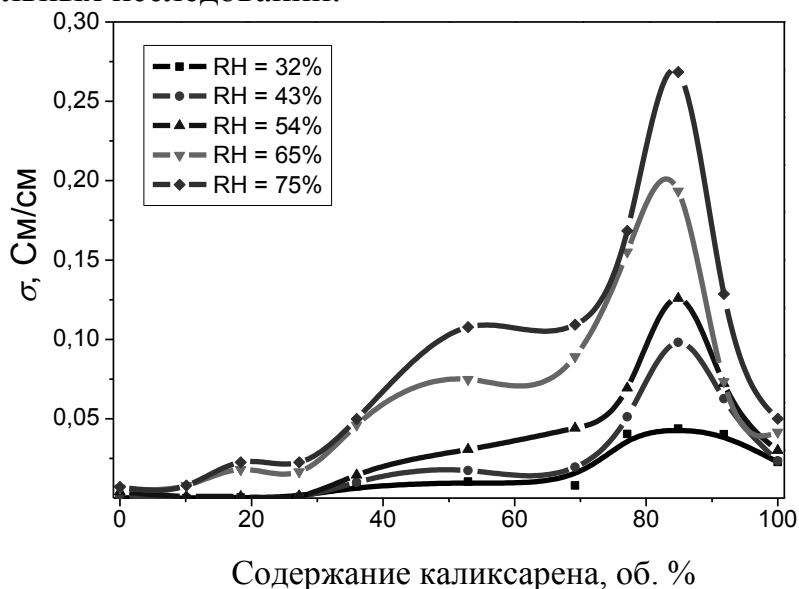


Рисунок 2 – Зависимости протонной проводимости композитных электролитов от содержания в них каликсарена при разной влажности (RH) [3]

Композитные электролиты получали путем смешивания водных растворов исходных соединений с последующей сушкой. При этом бесцветные растворы приобретали желто-оранжевую окраску с максимальной насыщенностью при мольном соотношении 1:1. Однако ни методами инфракрасной спектроскопии, ни рентгенофазового анализа не удалось доказать комплексообразование.

Поэтому в докладе будет представлены результаты исследований композитных электролитов с помощью методов термического анализа, ядерного магнитного резонанса и импедансной спектроскопии, а также результаты теоретических расчетов, полученных на основе экспериментальных данных и проведенных с целью корректного описания и расширения представлений о механизмах протонного транспорта в гетерогенных системах подобного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00566.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Park C. O., Fergus J. W., Miura N., Park J., Choi A. // Ionics 15 (2009) 261–284.
- [2] Shmygleva L. V., Sanginov E. A., Kayumov R. R., Ukshe A. E., Yu. A. Dobrovolskii // Rus. J. Electrochem. 51 (2015) 468–472.
- [3] Leonova L., Shmygleva L., Ukshe A., Levchenko A., Chub A., Dobrovolsky Yu. // Sensors and Actuators B 230 (2016) 470–476.

УДК 543.421+543.48

Н. Н. Крук, зав. кафедрой физики, д.ф.м.н.,
БГТУ, Минск

МЕХАНИЗМ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЯДРЕ МАКРОЦИКЛА КОРРОЛОВ

Ранее было отмечено, что величина основности растворителя не может объяснить закономерности изменения в кислотно-основном равновесии в ядре тетрапиррольного макроцикла корролов. Попытки установить корреляцию между смещением кислотно-основного равновесия в ядре макроцикла и каким-либо из эмпирических параметров, описывающих основность либо полярность растворителя, так же не привели к успеху [1]. Анализ полученных экспериментальных данных привел нас к выводу, что для адекватного описания явления необходимо учесть особенности строения и свойства молекул корролов.

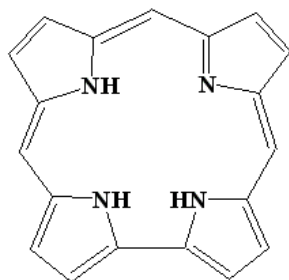


Рисунок 1 – Молекулярная структура макроцикла свободного основания коррола

Асимметричность молекулярной структуры макроцикла корролов (рис.1.) приводит к тому, что константы кислотности либо основности для любого из пиррольных (пирролениновых) колец могут различаться. При этом молекула свободного основания коррола характеризуется высокой скоростью таутомеризации, так что в растворе одновременно присутствуют два NH-таутомера. Поэтому межмолекулярное взаимодействие при сольватации молекулами одного и того же

растворителя будет существенно зависеть от того какова структура данного таутомера, поскольку любая молекула растворителя обладает как основными, так и кислотными свойствами (способностью вступать в межмолекулярные взаимодействия выступая либо акцептором, либо донором протона в образовании водородной связи). В силу данных соображений в основу предложенной модели заложена многоцентровость межмолекулярных взаимодействий в ядре тетрапиррольного макроцикла при сольватации молекул корролов в растворах. Поскольку в ядре присутствуют три пиррольных кольца ($-NH-$ центры) и одно пирролениновое кольцо ($-N=$ центры), то весовые коэффициенты в двухпараметрической зависимости должны соотноситься как 3 к 1, т.е. 0,75 и 0,25.

Тафтом и др. введен термин линейных соотношений сольватационной энергии [2], который применим к обобщенному рассмотрению сольватационных эффектов и подразумевает, что аттрактивные взаимодействия растворенной молекулы с растворителем могут быть разделены на две группы: а) неспецифические эффекты сольватации, обусловленные биполярностью либо поляризуемостью реагентов, и б) специфические эффекты, обусловленные формированием водородных связей. Последние принято подразделять на два случая: донором в образовании водородной связи является растворенная молекула, а молекула растворителя является акцептором (HBA), либо, наоборот, молекула растворителя является донором в образовании водородной связи (HBD), а растворенная молекула является акцептором. При этом линейные соотношения сольватационной энергии подразумевают линейные соотношения обоих вкладов в наблюдаемые сольватационные эффекты. В качестве двух параметров для предлагаемой зависимости нами выбраны: параметр α , представляющий собой шкалу HBD кислотности, характеризующий способность растворителя донировать протон для образования межмолекулярной водородной связи с молекулой растворенного вещества; параметр β , представляющий собой шкалу HBA основности, характеризующий способность растворителя акцептировать протон либо донировать электронную пару для образования межмолекулярной водородной связи с молекулой растворенного вещества. На рис. 2 приведена зависимость доли депротонированных молекул коррола от значения функции $0,75\alpha + 0,25\beta$, измеренная для 13 различных растворителей. Депротонирование в бинарных растворах при переходе от этанола к ацетонитрилу анализировалось в допущении, что параметры α и β для смеси будут представлять собой взвешенную сумму с вкладами, пропорциональными объемным долям растворителей. Очевидно, что полученная

функциональная зависимость действительно является однозначной, однако ее вид оказался весьма необычным.

Анализ зависимости показывает, что на левом краю сгруппированы апротонные растворители, а на правом - протонные. Этот факт дает основание предположить, что быстрое депротонирование ядра макроцикла коррола при значениях функции $0,75\alpha + 0,25\beta$ 0,16–0,18, с одной стороны, и медленное депротонирование при уменьшении функции в диапазоне от 0,85 до 0,25, с другой, вызваны различными причинами, и, соответственно, механизмы этих процессов различны.

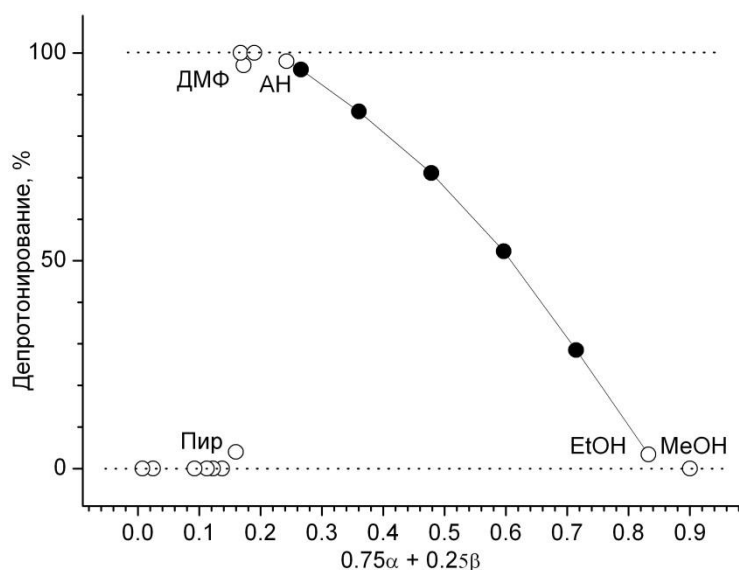


Рисунок 2 – Доля депротонированных молекул коррола в зависимости от функции $0,75\alpha + 0,25\beta$ для различных растворителей (О) и в бинарных смесях EtOH/АН (●)

Так, для семи апротонных растворителей (бензол, 1,2-дихлорбензол, этилацетат, дихлорметан, диоксан, тетрагидрофуран, пиридин), для которых значение функции $0,75\alpha + 0,25\beta$ находится в диапазоне от 0,025 (бензол) до 0,16 (пиридин), скорее всего, имеет место слабая неспецифическая сольватация молекулы коррола, в пользу чего свидетельствуют слабые сдвиги полос поглощения (для длинноволнового электронного перехода сдвиги не превышают 3–4 нм). Данные растворители являются малополярными и не обладают возможностью специфической сольватации отдельных центров растворенной молекулы. Для пиридина наблюдается небольшой (не более 4%) вклад депротонированных молекул в суммарный спектр поглощения. И хотя значения функции $0,75\alpha + 0,25\beta$ для пиридина и диметилформамида очень близки, последний представляет собой уже апротонный биполярный растворитель. Для раствора коррола в ДМФ уже 96% молекул находятся в виде депротонированной формы. Таким образом,

при переходе от неполярных (малополярных) апротонных к биполярным апротонным растворителям скачкообразно происходит депротонирование ядра макроцикла коррола. По нашему мнению, это вызвано тем, что происходит специфическая сольватация, результатом которой является диссоциация одного из протонов. Такая же ситуация наблюдается и для других биполярных апротонных растворителей (диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон, ацетонитрил). Значение параметра Тафта π^* для всех этих растворителей высокое. Вместе с тем, уже для ацетонитрила наблюдаются следовые концентрации свободного основания коррола. Одной из причин чего может быть высокая гигроскопичность первого, и растворитель по существу представляет собой бинарную смесь $\text{АН}-\text{Н}_2\text{О}$, в которой второй компонент является полярным протонным растворителем с параметрами $\alpha = 1,17$ и $\beta = 0,47$. Очевидно, что даже при малых концентрациях воды в силу высокой способности к донированию протона для межмолекулярной водородной связи, ее молекулы будут участвовать в специфической сольватации ядра макроцикла. Эксперименты, выполненные в смесях ацетонитрил-этанол (этанол, как протонный растворитель взят вместо воды, поскольку исследуемые соединения гидрофобные и в воде не растворимы) показывают, что постепенное увеличение объемной доли этанола приводит к протонированию ядра макроцикла с образованием свободного основания коррола.

Таким образом, можно заключить, что в основе влияния растворителей на кислотно-основные равновесия в ядре макроцикла корролов лежат процессы специфической сольватации, которые при переходе от неполярных апротонных растворителей к биполярным апротонным приводят к депротонированию одного из пиррольных колец, а при переходе от биполярных апротонных к протонным растворителям приводят к протонированию ядра макроцикла. Поскольку у большинства растворителей проявляются как свойства донора протона (НВД), так и свойства акцептора протона (НВА), предложенная модель учитывает многоцентровость взаимодействия и явление NH-таутомеризации. При этом скачкообразное изменение в кислотно-основном равновесии при переходе от неполярных апротонных растворителей к биполярным апротонным количественно, скорее всего, отражает характеристики растворителя. Т.е. затраты энергии на отрыв протона компенсируются выигрышем в энергии при пересольватации молекулы коррола. В то же время переход от биполярных апротонных к протонным растворителям, по нашему мнению, в большей степени отражает свойства молекулы коррола, а именно, величину pK_a для присоединения протона в ядре макроцикла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kruk, Mikalai M. Solvent-Dependent Deprotonation of meso-Pyrimidinylcorroles: Absorption and Fluorescence Studies / Mikalai M. Kruk [et al.] // Journal of Physical Chemistry, A. – 2012. - Vol. 116, № 44. - P. 10704 - 10711.
2. Katritzky, A. R. Quantitative measures of solvent polarity / A. R. Katritzky [et al.] // Chem. Rev. - 2014. V. 104, №1. - P. 175 – 198.

УДК 66.087

О.А. Титенков
ГГТУ им. П.О.Сухого, Гомель

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ВОССТАНОВЛЕННОГО ГЕРМАНИЯ

Установленные свойства ряда наночастиц различных соединений и наноразмерные эффекты, связанные с особенностями их локализации в диэлектрических матрицах, открывают возможности по созданию на их основе новых функциональных элементов для современной нанoeлектроники, а также позволяют использовать в качестве наносенсоров при получении информации о структурном и функциональном состоянии биологически активных объектов [1, 2]. Отдельно необходимо отметить, что технологии создания нанокристаллов полупроводников в матрицах оксида кремния вызывает достаточно большой интерес в связи с их хорошей совместимостью с существующими планарными технологиями.

Правильные корректировки состава, размера и формы ядра и оболочки таких материалов позволяют получать наноматериалы с изменяемыми свойствами, которые могут играть важную роль в различных каталитических процессах, а также имеют потенциал использования в сенсорных «бесконтактных» элементах.

Одна из причин интереса к подобным наноматериалам заключается в их оптических свойствах, а также возможности настраивать эти свойства, меняя форму, размер и стехиометрический состав наночастиц. Толщина оболочки наночастицы (в случае ее присутствия) влияет не только на положение, но и на интенсивность интегрального спектра поглощения формируемого композиционного материала. Например, в работе [3] было показано, что при увеличении толщины оболочки SiO_2 на частицах золота увеличивается и интенсивность поглощения Au/SiO_2 . Интенсивность максимальна для

толщины 100 нм. Хотя в этом случае положение пика не изменяется при изменении толщины оболочки, это может происходить в других случаях. В общем случае, фотолюминесценция определяется как излучение света от наночастиц после поглощения фотона. Обычно ширина запрещенной зоны фиксирована, поэтому длина волны излучения становится характерным свойством материала, но этот факт действителен для объемных материалов. На наноуровне ширина запрещенной зоны и, следовательно, характерная длина волны излучения могут быть настроены на широкий диапазон спектра. На рассеяние света в случае наночастиц «ядро-оболочки» оказывают влияние размеры наночастиц [4]. Максимумы и минимумы картины рассеяния сдвигаются с изменением размера ядра. Так, в работе [5] было описано рассеяние света диэлектрических материалов типа «ядро-оболочка» (рассмотрены антисвязывающий и связывающий резонансы). В частности, в случае наноматериалов класса «ядро-оболочка», путем изменения, например, толщины оболочки и ширины запрещенной зоны (как ядра, так и оболочки), можно добиться управления длиной волны фотолюминесценции формируемой композиционной наноструктуры.

Синтез наночастиц «ядро-оболочка» как правило, происходит с использованием двухступенчатого процесса. Сначала проводится синтез ядра, а затем синтез самой оболочки. Методы синтеза наночастиц могут быть классифицированы на два типа в зависимости от наличия частицы ядра: ядро синтезируется и отдельно включается в систему с соответствующей модификацией поверхности для покрытия материалом оболочки; частицы ядра синтезируются «*in situ*», то есть в реакционной смеси. Особенностью второго подхода является риск образования примесей между слоями ядра и оболочки, тогда как при первом подходе наночастицы ядра доступны в чистом виде и, следовательно, уменьшается вероятность появления примесей.

Для получения наночастиц германия использовались высокопористые SiO_2 -матрицы, синтезированный с помощью золь-гель метода. Преимущество применяемого метода заключается в его простоте, он не требует сложного, дорогостоящего оборудования и при этом позволяет получать наноматериалы с низкой размерностью зерен. Благодаря химической инертности восстановленного Ge и SiO_2 -ксерогеля уже при небольшой массовой концентрации SiO_2 -ксерогеля наблюдалось формирование отдельно локализованных наночастиц Ge^0 - после термообработки в водороде при температуре 800 °C. Для получения оболочки металла предлагается температурная обработка полученных материалов в парах меди с последующим инерционным

остыванием в присутствии инертной газовой среды (аргон).

Методом РЭМ был произведен анализ полученных микро- и наночастиц Ge°. Было установлено, что частицы германия имеют практически правильную сферообразную форму, образовавшуюся в процессе конденсации из расплавленного состояния при их инерционном остывании. Дисперсия формируемых частиц находилась в интервале от 50 мкм до 50 нм, причем внешняя область микрочастиц восстановленного германия оказалась структурирована поверхностными доменами размерностью порядка 500 нм.

Так как FCC структура германия имеет восемь атомов на кубическую ячейку объема n^3 , число атомов в единице объема $N = 8/n^3$. Тогда учитывая параметр кристаллической решетки $a = 0,566$ нм, число атомов в одном нанометре кубическом равно $N = 8/(0,566)^3 = 44,12$ атома или $4,4 \cdot 10^{28}$ атомов в метре кубическом. Объем поверхностного слоя частицы $V_{\text{пов}} = \frac{4}{3}\pi r_{\text{нч}}^3 - \frac{4}{3}\pi (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}})^3 = 63781250 - 63594680,7101 = 186569,29$ нм³. Учитывая это, количество атомов в объеме поверхностного слоя равно $N = 186569,29 \cdot 44,19 = 8,2 \cdot 10^6$. Полученная величина позволяет предположить, что при создании системы ядро-оболочка при покрытии наночастицы восстановленного германия островковыми металлическими образованиями (не в виде сплошного покрытия), становится возможным проявление эффективных плазмон-экситонных взаимодействий, проявляющихся в преобразовании спектрального максимума и времени фотолюминесценции, зависящих от размера наночастиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нанoeлектроника. Состояние и перспективы развития [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А.Н. Игнатов. — М. : ФЛИНТА, 2012. — 360 с.
2. Усанов Д. А., Скрипаль А. В. Физические основы нанoeлектроники. Учебное пособие для студентов факультета нано- и биомедицинских технологий. – Саратов, 2013 – 128 с.
3. Y. Lu, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, Synthesis and self-assembly of Au@SiO₂ core-shell colloids, Nano Lett. 2 (7) (2002) 785–788.
4. A. Manzur, Light scattering from core-shell spherical particles, J. Colloid Interface Sci. 162 (1) (1994) 197–202.
5. E. Thiessen, F.X. Bronold, R.L. Heinisch, H. Fehske, Scattering of infrared light by dielectric core-shell particles, Phys. Rev. A—At. Mol. Opt. Phys. 91 (4) (2015) 1–16.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ОЛОВО-НИКЕЛЬ С ВНЕДРЕНИЕМ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

Электрохимические металлические покрытия традиционно применяются для придания металлическим изделиям определенных характеристик, таких как: износостойкость, декоративный вид, функциональные свойства, коррозионная стойкость, микротвердость и т.д..

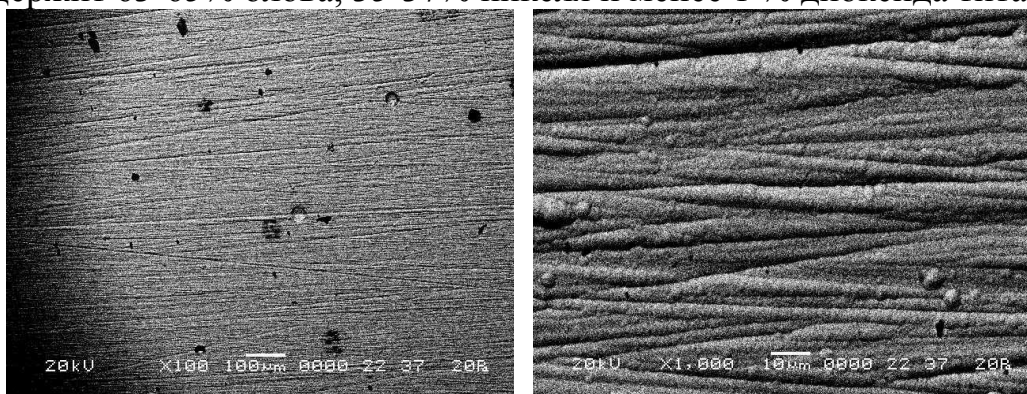
Металлические поверхности общего доступа, фурнитуры должны обладать высокими декоративными свойствами, большой износостойкостью, коррозионной стойкостью, а также по возможности, обладать антибактериальными свойствами. Этим условиям в достаточной мере удовлетворяют композиционные электрохимические покрытия Sn-Ni-наноразмерный TiO_2 . Данные покрытия имеют хорошие контактные и антифрикционные свойства, высокую твердость, не склонны к потускнению. Благодаря коррозионной стойкости, близкой к стойкости благородных металлов, расширяется их внедрение в электронике [1, 2]. Покрытие сплавом, содержащим 35-40 % никеля, имеет определенные преимущества перед хромовыми покрытиями. Покрытие сплавом олово-никель является катодным по отношению к стали; рекомендуется как защитное для деталей, подлежащих пайке; для обеспечения поверхностной твердости и износостойкости. Покрытие обладает высокой коррозионной стойкостью: стойко в условиях повышенной влажности и среде, содержащей сернистые соединения. Важной задачей при получении покрытия сплава Sn-Ni является его состав сплава и стабилизация электролита в процессе эксплуатации.

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 TiO_2 , 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 [3].

Целью данной работы является исследование влияния наноразмерного TiO_2 во фторидно-хлоридном электролите, а также условий электрохимического осаждения на структуру и свойства получаемых покрытий.

Осаждение индивидуальных металлов протекает при достаточно отрицательных потенциалах: никеля при потенциалах катоднее -0.35 В, олова — катоднее -0.30 В. Поляризационная кривая катодного процесса в электролите при совместном разряде ионов Sn (II) и Ni (II) сдвигается в более электроположительную.

Температура и pH электролита являются важными факторами при осаждении сплава. Увеличение значения pH электролита до 3 сдвигает потенциал начала осаждения в область более электроотрицательных значений -0.30 В. Повышение температуры до 70°C при pH 3 приводит к уменьшению катодной поляризации, вследствие чего сплав Sn–Ni начинает осаждаться уже при потенциале -0.25 В. Установлено, что осаждение равномерных блестящих серых покрытий Sn–Ni-наноразмерный TiO_2 с плотноупакованной структурой без дендритов происходит из электролита с $\text{pH } 3.0 \pm 0.1$, причем наиболее качественные по внешнему виду покрытия осаждаются при плотности тока $1.0\text{--}1.5 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$, а оптимальная плотность составляет $1.0 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$ (рисунок 1). Согласно данным проведенного элементного анализа установлено, что покрытие содержит 63-65% олова, 35-37% никеля и менее 1 % диоксида титана.



а)

б)

Рисунок 1 – Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии покрытий олово - никель полученных из фторидно-хлоридного электролита в присутствии в растворе $2 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3} \text{ TiO}_2$ (а,б). Температура 70°C , $i=1 \text{ А}/\text{дм}^2$, pH 3

Исследована коррозионная стойкость электрохимического покрытия олово-никель-наноразмерный диоксид титана в камере соляного тумана. После 250 часов испытаний в камере соляного

тумана очаги коррозии начали образовываться примерно на 25% поверхности образцов.

Получены поляризационные кривые, отражающие коррозионное поведение покрытий Ni–Sn и Ni–Sn–TiO₂, содержащих около 50–55 ат.% олова, в растворе 3% NaCl. Ток коррозии уменьшается при введении TiO₂ от $3.77 \cdot 10^{-8}$ до $3.53 \cdot 10^{-9}$ мА/см², что свидетельствует о формировании коррозионностойких покрытий.

Это подтверждается данными импедансной спектроскопии. Из чего следует, что покрытие обладает высокой коррозионной стойкостью.

Таким образом, был подобран оптимальный состав электролита, технологических параметров электрохимического осаждения покрытия олово-никель-наноразмерный диоксид титана, изучена структура и морфология поверхности, установлена коррозионная стойкость образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lačnjevac, U. Č. Electrodeposition and characterization of Ni–Sn alloy coatings as cathode material for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions / U. Č. LAČNJEVAC, V. D. Jović, B. M. Jović // *Zaštita materijala*. 2011. V. 52. P. 153–158.
2. А.В. Пянко, А.А. Черник Самоочищающиеся покрытия с антибактериальными свойствами / Материалы международной научно-практической конференции молодых исследователей им. Д. И. Менделеева, 2017. С. 243-245.
3. 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 541.13

Hanna PIANKA ^a, Sana FALAH ^{b,d}, Vladimir Bezborodov ^a,
Sergei Mikhalyonok ^a, Nina Kuz'menok ^a, Alexander Chernik ^a,
Abdelhafed TALEB ^{b,c}

^a Belarusian State Technological University 220006, Minsk, 13a, Sverdlova str.

^b Chimie ParisTech, PSL University - CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris,
75005, Paris, France

^c Sorbonne université, 4 place Jussieu, 75231 - Paris France.

^d Faculté des sciences de Tunis, campus universitaire 2029-El Manar II, Tunis-Tunisie

CORROSION INHIBITORS BASED ON N- DODECYLPYRIDINIUM BROMIDE FOR STEEL IN DIFFERENT MEDIA

Metallic material such as steel in aggressive media is usually subjected to degradation, which induces its mass loss, alteration of their properties and limits their sustainability and usefulness.

To limit the corrosion deleterious effect on steel material, different approaches were developed, among which the use of inhibitors coating is the most popular. The efficiency of such coating depends mainly on its chemical composition and structure, concentration and its interaction with the metal surface. The most used organic inhibitors contain oxygen, sulphur and nitrogen atoms or aromatic heterocycle and/or double or treble bonds [1, 2]. Among these organic compounds, ammonium salt have proven their efficiency as anticorrosion coating for steel and iron in acidic medium [3].

In the present work, N-Dodecylpyridinium bromide compound synthesis was described, and its anticorrosion efficiency was evaluated using electrochemical measurements such as Tafel polarization.

For the synthesis of N-Dodecylpyridinium bromide, a mixture of 0.05 mol of pyridine and 0.05 mol of hexadecylbromide in 10 ml of acetone was refluxed for 1 h. The reaction mixture was cooled and the obtained product was filtered and dried in a vacuum desiccator. Elemental Analysis of the synthesized compound was found in % as follow: C, 62.15; H, 9.16; Br, 24.31; N, 4.22; whereas calculated one, %: C, 62.19; H, 9.21; Br, 24.34; N, 4.27.

The structure of synthesized compound was characterized by Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy. 1-Hexadecylpyridinium bromide ¹H NMR (CDCl₃) 0.8 (3H, t, J = 6.7 Hz, CH₃); 1.16-1.27 (26H, m); 1.95-2.00 (2H, m); 4.90 (2H, t, J = 7.6 Hz, N-CH₂); 8.13 (2H, t, J = 7.0

Hz, Ar-H); 8.50 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, Ar-H); 9.41 (2H, d, $J = 5.5$ Hz, Ar-H). ^{13}C NMR 13.85; 22.41; 25.85; 28.84; 29.10; 29.20; 29.28; 29.35; 29.38 (br.); 29.40; 29.42 (br.); 31.64; 31.72; 61.88; 128.32; 144.85; 145.05.

The used steel has the following chemical composition (wt%): 0.22 C, 0.65 Mn, 0.17 Si, 0.04 P, 0.05 S, 0.08 As, 0.3 Ni, Cu, Cr and balanced Fe. Steel electrode was sealed with epoxy resin, and the exposed cross sectional area is 0.2 cm^2 . Furthermore, the steel electrodes (2 cm^2) were abraded with a series of emery papers (grade 400–2400), washed with acetone and distilled water and then dried in air.

Polished steel was modified with synthesized N-Dodecylpyridinium bromide, using electro grafting method according to the scheme on Fig. 1. The electrolyte was prepared by dissolving Pyridinium salt in acetonitrile under vigorous agitation at room temperature over 20 min, then the electro grafting of prepared compound is achieved by the voltammetry cyclic method.

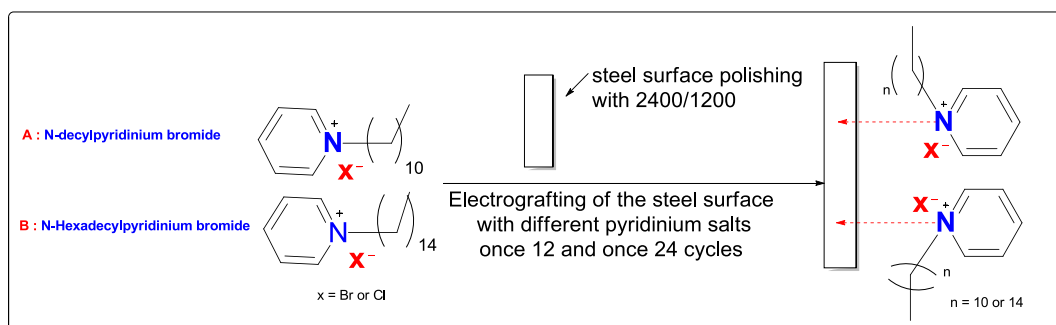


Fig. 1– Mechanisms of surface modification by electrochemical reduction of pyridinium salts

The electrochemical measurements were achieved in a three-electrode cell without stirring, with a steel as working electrode, a platinum as a counter electrode and Ag/AgCl as the reference electrode. Before starting the measurements, the electrodes were immersed in the electrolyte solution, at open circuit potential (OCP), during 20 min, which correspond to the time to reach a steady state. The potentiodynamic polarization curves were recorded in the potential range from -1300 to $+300$ mV versus Ag/AgCl with a scan rate of 5 mV/s . the grafting is achieved during different voltammetry cycles, 12 and 24 (Fig. 2).

To evaluate the effectiveness of the grafting, the surface morphology of bare and coated steel was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It is well known that radical grafting is effective, when the formation of thin layers with controlled thicknesses is obtained. Furthermore, the effectiveness of the prepared inhibitor thin layer depends on the length and structure of the carbon chain of the organic molecule grafted on the electrode surface.

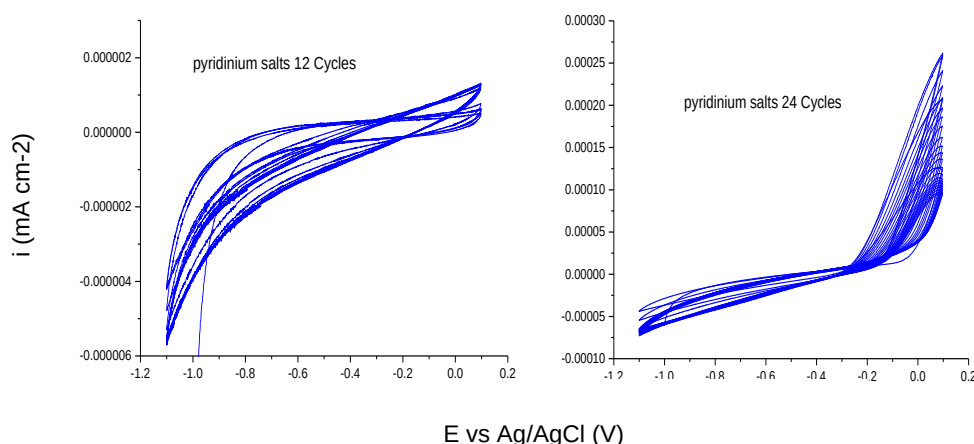


Fig. 2 – Cyclic voltammogram at scan rate of 10 mV and in pyridinium salts during 12 and 24 voltammetry cycles as indicated.

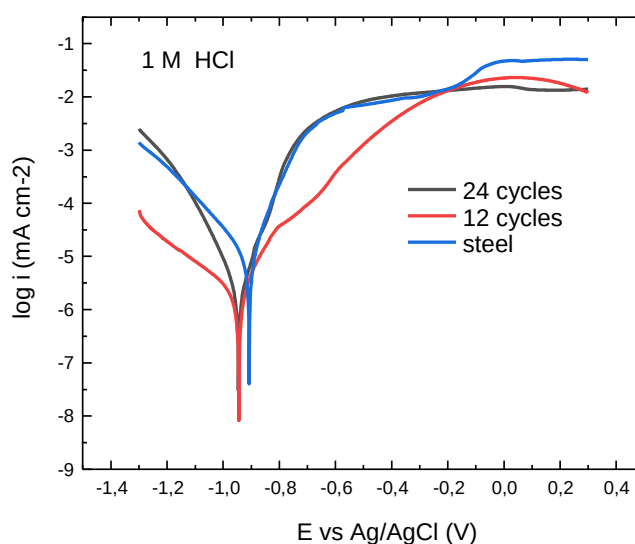


Fig. 3 – Polarisation curves of steel in 1M HCl without coating and with coating obtained after different voltammetry cycles as indicated

The Tafel polarization curves of different electrodes are depicted in Fig. 3. The corrosion current (I_{corr}), and corrosion potential (E_{corr}) as well as the cathodic (bc) and anodic (ba) slopes are determined by extrapolation of the linear region of the plots. Furthermore, from Fig. 3 it can be observed that both cathodic and anodic Tafel curves corresponding to bare steel and coated steel with N-Dodecylpyridinium bromide are parallel, which suggest that N-Dodecylpyridinium bromide in the aggressive solution does not change the mechanism of metal dissolution and the hydrogen evolution reaction. In addition, it can be also observed that the grafted steel during different numbers of voltammetry cycles shows low corrosion current compared to that of the bare steel. The current density

decreases from $5.91 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ to $4.16 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ for bare and coated steel, respectively. The corrosion current of coated steel electrode decreases, with the rising of the number of voltammetry cycles of electrodeposition process, suggesting the anticorrosion efficiency enhancement of the coating.

Furthermore, it was observed from Fig. 3 that the E_{corr} values are slightly shifted toward both cathodic and anodic potentials, without any definite trend. This reveals that N-Dodecylpyridinium bromide could inhibit both anodic and cathodic reaction at the same time.

In summary, N-Dodecylpyridinium bromide have been prepared in a simple and effective way, and its anticorrosive performance was evaluated for steel protection. It was demonstrated that N-Dodecylpyridinium bromide inhibitor provides a good protection against corrosion for steel in HCl solution. Electrochemical measurement reveals that N-Dodecylpyridinium bromide could inhibit both anodic and cathodic reactions at the same time.

REFERENCES

1. M. N. Katriya, A. K. Jana, P. A. Parikh, J. Ind. Eng. Chem. 19, 286 (2013).
2. P. B. Raja, A. K. Qureshi, A. A. Rahim, H. Osman, K. Awang, Corros. Sci. 69, 292 (2013).
3. S.M. Shaban, A. Saied, S.M. Tawfik, A. Abd-Elaal, I. Aiad, J. Ind. Eng. Chem. 19 (2013) 2004.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА СОДЕРЖАЩЕГО ЦИНК

Анотация: В работе исследуются электрохимические свойства покрытия на основе жидкого стекла, содержащего цинк методом спектроскопического импеданса (EIS) с использованием электрохимического измерения AutoLAB PGSTAT204N. Система состоит из трех электродов: электрод сравнения Ag / AgCl в растворе KCl 3M; электрод вспомогательный Pt (8x8 мм) и рабочие электроды, представляющие собой образцы стальной поверхности Ст.3 покрытой краской площадью 1 см² в растворе NaCl 3.5%. Диапазон частот от 1мГц до 100 кГц. Амплитуда переменного сигнала составляла 0,005 В. Результаты некоторых из электрохимических свойств покрытия, такие как абсолютный импеданс Z , схемы цепи и образцы были эффективны после 150 суток погружения в растворе NaCl 3%.

Abstract: The study examines the electrochemical properties of a coating based on high ratio sodium silicate and pure zinc dust filler using the Electrochemical Impedance Spectra (EIS) using an electrochemical measurement of AutoLAB PGSTAT204N. The system consists of three electrodes: Ag / AgCl reference electrode in KCl 3M solution; Auxiliary electrode Pt (8x8 mm) and working electrodes, which are samples of steel surfaces of Ct 3 with a painted area of 1 cm² in a solution of NaCl 3.5%. The frequency range from 1 MHz to 100 kHz. The amplitude of the alternating signal was 0.005 V. The results of some of the electrochemical properties of the coating, such as absolute impedance Z , circuitry, and samples, were effective after 150 days of immersion in a 3% NaCl solution.

1. Введение

Высокомодульное жидкое натриевое стекло может быть использовано как неорганическое связующее для цинкосиликатных составов (красок и грунтовок). Совмещая электрохимический (протекторный за счет работы пары цинка и железа) и барьерный, присущий лакокрасочным материалам (ЛКМ), механизмы защиты, цинксилкатные составы (краски, грунтовки и др.) по своей эффективности превосходят традиционные ЛКМ [1].

Цинковое покрытие - очень эффективный метод защиты от коррозии. Оно используется во многих агрессивных средах: морской воде, промышленных условиях. Для богатой цинком краски на основе

растворителя было показано, что в начале погружения частицы цинка обеспечивают катодную защиту стали [2,3]. Затем долгосрочная защита развивается за счет образования продуктов коррозии цинка, усиливающих барьер краски [4,5].

Целью данного исследования является изучение защитных свойств краски на основе цинка. Объектом исследования являлись покрашенные образцы на стальную основу Ст.3 и пропитанные 3% -ным раствором NaCl. Электрохимические свойства были исследованы электрохимическим импедансом (EIS) и отслеживанием коррозионной стойкости по времени.

Изучение электрохимической природы покрытия станет важной основой для оценки эффективности антикоррозионной защиты, получая при этом подходящие материалы, покрытия для работ.

2. Объекты, методы исследования

2.1 Объекты

Краска TTL, изготовленная авторами. Краска представляет собой цинкнаполненную композицию на основе высокомодульного жидкого стекла. Испытуемыми образцами являются стальные пластины Ст.3 с размером 10х15х2мм, покрытые TTL краской.

2.2 Методы исследования

Электрохимическую импедансную спектроскопию (EIS) измерения проводили в диапазоне частот от 1мГц до 100 кГц. Амплитуда переменного сигнала составляла 0,005 В, с площадью измерения 1 см² в растворе NaCl 3.5%. Схематически схема электролиза представлена на рисунке 1.

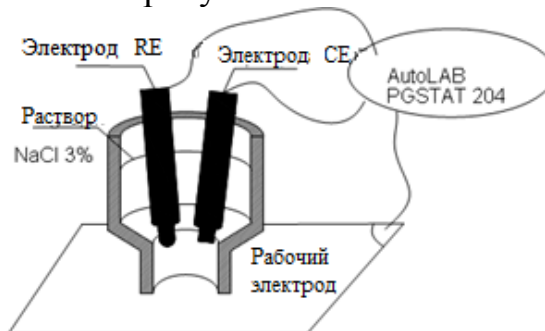


Рисунок 1 – Схема установки электролиза

3. Результаты и обсуждение

3.1 Характеристика покрытий грунтовки

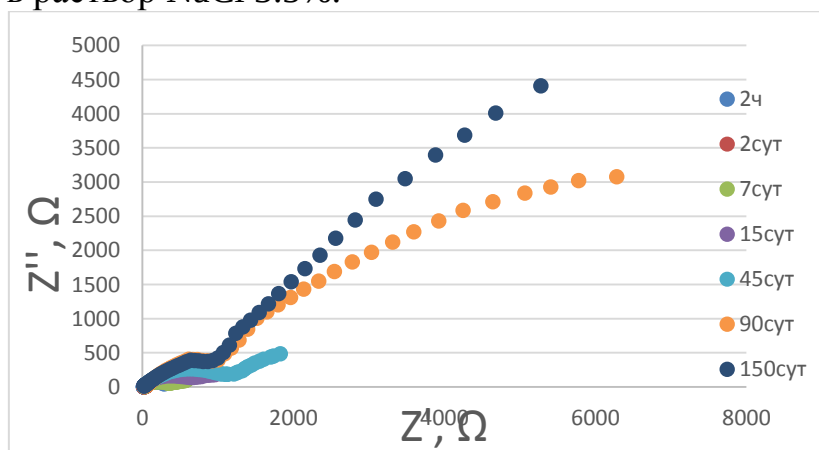
После обработки образцов через 7 дней исследовались механические свойства пленки по следующим показателям: толщина покрытия и пленочная адгезия по ГОСТ 15140-78. Результаты приведены в таблице 1

Таблица 1 – Результаты механических свойств краски

Высокомодульное жидкое стекло, %	Порошок цинка, %	Адгезия, МПа	толщина покрытия, мкм
25	75	4.25	130-140

3.2 Метод электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS)

На рисунке 2 показаны изменения EIS при различного времени погружения в раствор NaCl 3.5%.



На таблице 2 представлены значение абсолютного импеданса $|Z|$ на самой низкой используемой частоте, то есть 1 мГц

Таблица 2

№	время	$ Z , \Omega$
1	2 часа	295,22
2	2 суток	208,08
3	7 суток	603,49
4	15 суток	1596,02
5	45 суток	1889,82
6	90 суток	6880,08
7	150 суток	6996,71

При рассмотрении графика, можно увидеть появление двух полукругов во время погружения и все более ясно, когда время погружения увеличивается. В области высоких частот он показывает характеристики покрытия и когда частота уменьшает характеристику процесса коррозии цинка. Также в EIS можно видеть, что импеданс уменьшается за первые несколько дней и затем увеличения, это показывает связанного с образованием продуктов коррозии цинка, что указывает на активацию частиц цинка.

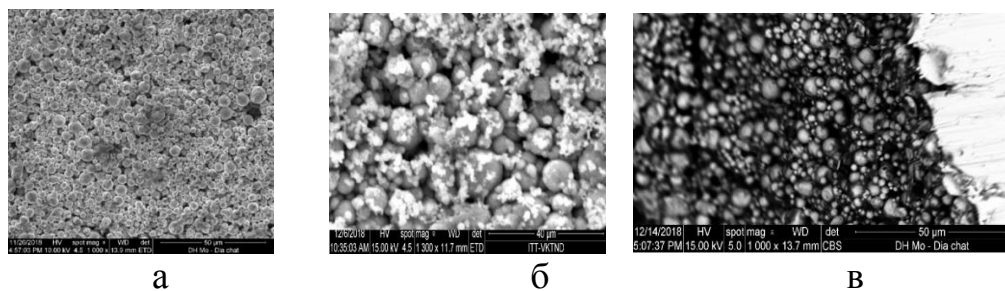


Рисунок 3 – Морфология поверхности покрытия
а- поверхность покрытия б- после погружения в NaCl 3.5%
в- поперечное сечение

На рисунке 3а показана поверхность покрытия. Частицы цинка находятся относительно близко друг к другу, и распределение частиц цинка в пленке краски относительно равномерно.

На рисунке 3б - показана поверхности образца после погружения в NaCl 3,5 % через 2 недели, окисление цинка в структуре покрытия дает белый продукт. Можно видеть, что белый слой представляет собой продукт, который сохраняется в покрытии вблизи корродированного цинка, способствуя изоляции частиц цинка в качестве защитного слоя, что снижает скорость коррозии цинка и пористость покрытия.

На рисунке 3в показано поперечное сечение покрытия и стали. Можно видеть, что хороший контакт между частицами цинка и сталью и хорошая связь между частицами цинка между собой.

Модель эквивалентной схемы с помощью программы «Fit and Simulation», были рассчитаны для моделирования результатов EIS представлена на рисунке 4. Она может быть использована для представления электрохимического поведения наших образцов после погружения в раствор NaCl 3,5%. В этой схеме: R_e - сопротивление электролита (Ом.см^2), CPE - емкость двойного слоя (F.см^{-2}), R_p - сопротивление поляризационное покрытий (Ом.см^2). Когда появление двух полукругов, $R_p = R_1 + R_2$, где R_1 - сопротивление поляризационного покрытия; R_2 - сопротивление переноса заряда и C_p – псевдоемкость.

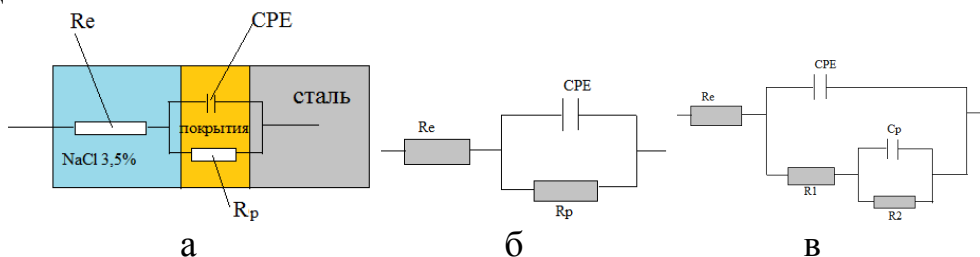


Рисунок 4 - Модель эквивалентной схемы
а- Эквивалентная схема б- один полукруг в - два
полукруга

Схема моделирования первого полукруга, как процесса впитывания, показана на рисунке 5.а. Она показывает характер покрытия TTL, как идеальную емкость CPE параллельно с сопротивлением R_p .

Схема 5.б моделирования процесса электрохимической защиты между цинком и стальной подложкой.

3.3 Коррозионные потенциалы E_{cor}

На рис. 5 показаны коррозионные потенциалы покрытия TTL после времени погружения в растворе NaCl 3,5%.

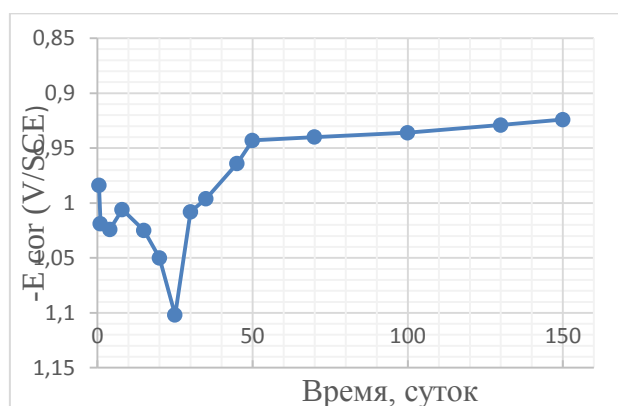


Рисунок 5 - Коррозионные потенциалы покрытия TTL после времени погружения в растворе NaCl 3,5%

Коррозионные потенциалы покрытия TTL тесно связаны с областью оцинкованного покрытия или с количеством частиц цинка, взаимно действующих со стальной подложкой. Эффект защитного покрытия действует, когда E_{cor} ниже $-0,86$ V/SCE (коррозионный потенциал стальной подложки).

На рисунке 6 E_{cor} покрытия может составлять от $-0,86$ до $-1,15$ V/SCE в течение 150 суток, что связано с высокой активностью цинка. Это показывает, что частицы цинка в покрытии электрохимически воздействуют со стальной подложкой, а электрический контакт между частицами цинка относительно хороший. Это хорошо видно на рисунке 3.

4. Выводы

Богатая цинком краска в процессе погружения в раствор NaCl 3,5% была исследована методом EIS. В процессе погружения диаграмма EIS четко показывает наличие двух полукругов. Результаты показывают, что фаза электрической защиты требует хорошего электрического контакта между частицами цинка и стальной подложкой. Образцы были исследованы в течение 150

суток погружения в растворе NaCl 3,5% и показан хороший защитный эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукин Е. Ге., Способ и устройство для получения высокомодульного жидкого стекла, как связующего для цинксиликатных составов, Патент № 0002538830, 2015.
2. Alina C. C. , Corrosion resistance of zinc–resin hybrid coatings obtained by electro-codeposition, Arabian Journal of Chemistry, 2016.
3. Iman Danaee, Impedance studies on cathodic protection behavior of zinc-rich epoxy coating in the presence of nanoparticles, Proceedings of ISER 151, International Conference, Vienna, Austria, 2018.
4. M. Jalili, M. Rostami, An investigation of the electrochemical action of the epoxy zinc-rich coatings containing surface modified aluminumnanoparticle, Applied Surface Science 328 (2015), pp. 95 – 108.
5. Lasia A., Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, Modern Aspects of Electrochemistry, Springer Publishing, US, 2002, pp. 143–248

УДК 661.666.23

Д. Ю. Корнилов
ООО «АкКо Лаб», Москва

КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ СОСТАВА $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Совершенствование современных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) связано с исследованиями по синтезу новых или повышению эффективности существующих электродных материалов [1, 2]. Одним из направлений подобных исследований является анализ возможности сочетания свойств катодных материалов и графена [3, 4] – материала обладающего характеристиками, весьма важными для работы химического источника тока. Например, однослойный графен обладает максимальной теоретически возможной площадью поверхности которая составляет $2640 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом он способен выдерживать токи огромной плотности более $107 \text{ А}/\text{см}^2$. Графен –

самый прочный материал, модуль Юнга которого составляет 1 ТПа, он может подвергаться значительной деформации без нарушений в кристаллической решетке. Теплопроводность монослоя графена составляет 5000 Вт/(м×град). Максимальная подвижность носителей заряда однослойного графена при комнатной температуре составляет $200000 \text{ см}^2/\text{В} \times \text{с}$ [5]. Соответственно, большая площадь поверхности, огромные значения допустимой плотности тока, высокая прочность и эластичность, позволяют сделать вывод о перспективности его применения, как в катодных, так и в анодных материалах ЛИА. Кроме того, разнообразие методик синтеза данного материала, позволяет получать как графен, так и его оксиды с различными структурными и физико-химическими характеристиками, что открывает большие перспективы в разработке инновационных устройств хранения энергии.

В данной работе была исследована возможность модификации катодного материала литий-ионного аккумулятора состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC) путем формирования на его поверхности покрытия из восстановленного оксида графена (рисунки 1а, 1б) заключающемся в обработке порошкообразного катодного материала навеской 15 г. в спиртовой дисперсии оксида графена (ОГ) объемом 25 мл с концентрацией 1,7 мг/мл, с последующей термообработкой полученного материала при 550°C в течение 1 часа, в результате которого происходило восстановление покрытия из оксида графена. Используемый в работе катодный материал (рисунки 1а, 1б) был получен твердофазным методом синтеза заключающемся в смешении гидроксида лития и карбонатов никеля, марганца, кобальта в мольном соотношении (3:1:1:1) в планетарной шаровой мельнице в течение 2 ч при скорости 100 об/мин. Полученный порошкообразный материал подвергался термической обработке в муфельной печи при температуре 900°C в течение 16 ч в атмосфере воздуха, затем измельчался в шаровой вибромельнице и просеивался через сито с размером ячейки в 50 мкм. Применяемый в работе оксид графена был получен путем окисления природного графита (содержание углерода 99,9 мас. %) методом Хаммерса. Для получения дисперсии ОГ с концентрацией 1,7 мг/мл навеску ОГ необходимой массы обрабатывали в этиловом спирте под действием ультразвука в течение 20 мин (частота 22,4 кГц, удельная мощность 0,5-1 Вт/см³). Полученная дисперсия содержала чешуйки ОГ латеральным размером от 0,1 до 4 мкм и толщиной до 1,5 нм.

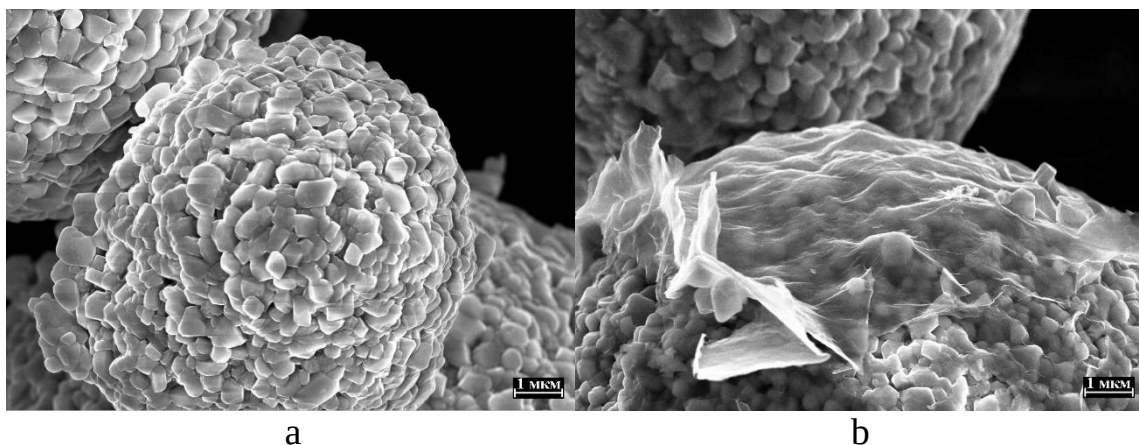


**Рисунок 1 – СЭМ микрофотографии катодных материалов:
а) исходный образец NMC; б) образец NMC после обработки в
спиртовом растворе ОГ**

Представленные катодные материалы были исследованы современными методами анализа: сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, циклическая вольтамперометрия. Установлено различие электрохимических характеристик между образцами катодного материала содержащих и не содержащих покрытие из восстановленного оксида графена. Методом циклической вольтамперометрии выявлено, что зарядная кривая в образцах, содержащих пленку из восстановленного оксида графена, имела на 0,04 В меньший потенциал по отношению к литию, чем в образце с исходным образцом NMC, и наоборот, при разряде, образцы содержащие пленку из восстановленного оксида графена, имели на 0,1 В больший потенциал по отношению к литию, чем исходный образец. В ходе циклирования, для образцов модифицированных восстановленным оксидом графена наблюдалась стабильная работа катодного материала в 130 мАч/г, энергоемкость исходного катодного материала составила 174 мАч/г.

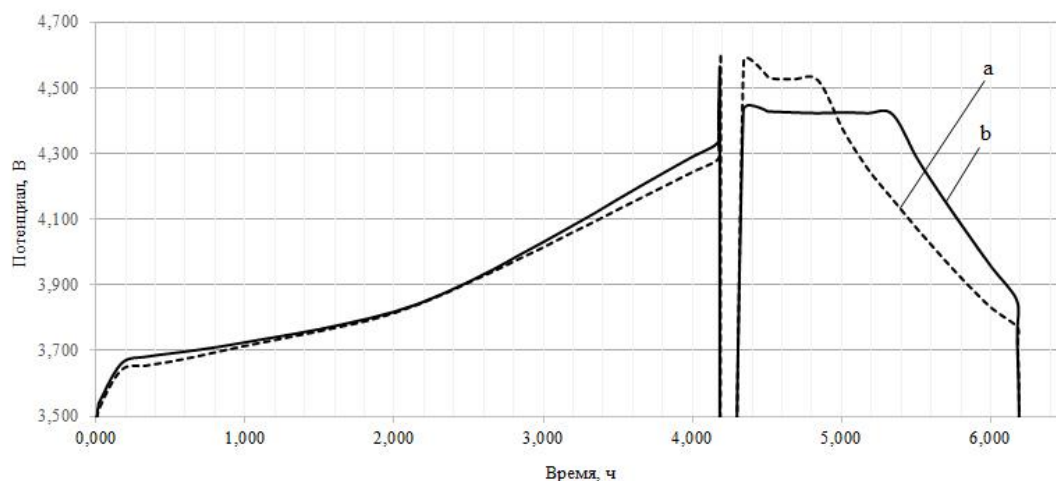


Рисунок 2 – Кривая заряда/разряда (0,1С/0,2С) опытных образцов катодов по отношению к литию: а) – исходный образец; б) – образец, содержащий ВОГ

Результаты исследований демонстрируют синергетический эффект от модификации поверхности высокоэнергоемких катодных материалов способствующей увеличению разрядного напряжения катодного материала, данный эффект может найти широкое применение в производстве источников питания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярославцев А. Б., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2015. 84. С. 826-852;
2. Цивадзе А. Ю., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Фундаментальные проблемы литий-ионных аккумуляторов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 2. С. 149.
3. Mo M., Chen H., Hong X., Hui K., Ye C., Lai K. Hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide-LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ composites as 5 V cathode materials for Li-ion batteries // J Mater Sci. 2017. Vol. 52. P. 2858-2867
4. Chen W., Hsieh C., Weng Y., Li F., Wu H., Wu N. Effects of a graphene nanosheet conductive additive on the high-capacity lithium-excess manganese-nickel oxide cathodes of lithium-ion batteries // J Appl Electrochem. 2014. Vol. 44. P. 1171–1177
5. Ferrari A. C. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // Nanoscale. 2014. DOI: 10.1039/C4NR01600A

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СТАЛИ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ И ПОЛИРОВАНИЯ

В статье рассматриваются результаты электролитно-плазменного полирования (ЭПП) стальных образцов после их анодного диффузионного насыщения элементами, образующими растворы внедрения. Обработке подвергались цилиндрические образцы из стали 20 и стали 45 высотой 15 мм и диаметром 8–10 мм. Электролитно-плазменное насыщение (ЭПН) осуществлялось в различных по составу электролитах, что позволяло проводить нитроцементацию (состав 1: карбамид (15 %) – хлорид аммония (10 %), состав 2: нитрат аммония (5 %) – глицерин (8 %) – хлорид аммония (15 %)) и бороцементацию (борная кислота (3 %) – глицерин (8 %) – хлорид аммония (15 %)) образцов из стали 20 при температуре насыщения 850 °С, а также азотирование стали 45 при температуре 750 °С (аммиак (5 %) – хлорид аммония (10 %)) и борирование стали 45 при температуре 850 °С (борная кислота (3 %) – хлорид аммония (10 %)). Диффузионное насыщение осуществлялось в течение 5 мин, после чего образцы охлаждались в электролите (закачивались) от температуры насыщения отключением напряжения, промывались водой и сушились. Температура электролита при ЭПН поддерживалась равной (25 ± 2) °С. После насыщения стальные образцы подвергались ЭПП в течение 1 мин при напряжении 300 В в водных электролитах хлорида аммония (3 %) и сульфата аммония (5 %). Образцы при ЭПП, как и при ЭПН, подключались к положительному выходу источника постоянного тока. Температура электролита при полировании составляла (80 ± 2) °С.

В результате анодного ЭПН в водных электролитах происходит окисление поверхности стали и диффузия атомов легких элементов в структуру поверхностного слоя с образованием оксидных и диффузионных слоев. Оксидный слой содержит оксиды различного состава и структуры FeO, α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, ζ -Fe₂O₃ и Fe₃O₄ в зависимости от состава электролита и температуры обработки [1]. Диффузионные слои представляют собой твердые растворы атомов

диффузантов в железе с дисперсными нитридами, карбидами или боридами в зависимости от вида диффузионного насыщения.

Коррозионное поведение обработанной поверхности определяется, в первую очередь, составом, структурой и толщиной оксидного слоя. Изучение морфологии поверхности показало различие оксидных покрытий в зависимости от вида ЭПН, что связано с различной интенсивностью процессов окисления и анодного растворения металлической поверхности. Наибольшие поры наблюдаются после бороцементации, наименьшие – после нитроцементации в карбамидном электролите или борирования. Полирование в сульфатном электролите характеризуется относительно слабым травлением поверхности почти без изменения ее морфологии, что связано с пассивирующим действием сульфат-ионов. Очевидно, что удалению подвергалась лишь часть оксидного слоя. Значительно интенсивнее травление после полирования в хлоридном электролите. Некоторое осветление поверхности указывает на частичное удаление сплошного оксидного слоя и обнажение диффузионного слоя, обогащенного оксидами железа.

Пассивирующее действие сульфат-ионов подтверждается и, как правило, меньшей убылью массы образцов при полировании в растворе сульфата аммония по сравнению с полированием в хлоридном электролите. Исключение составляют образцы после нитроцементации в электролите, содержащем нитрат аммония, который является не только источником азота, но и активным окислителем стальной поверхности. Отметим также, что влияние анионного состава электролита на убыль массы является аргументом в пользу электрохимического механизма ЭПП. Удаление микровыступов на поверхности детали под действием электрического разряда в ПГО нельзя исключать, но такой механизм объясняется умозрительными конструкциями без экспериментального подтверждения [2].

Результаты коррозионных испытаний показали (табл. 1), что после удаления практически всего оксидного слоя ЭПП в хлоридном электролите плотность тока коррозии увеличивается во всех случаях, кроме азотированных образцов. В этом случае защитную роль вместо оксидов выполняют нитриды железа. После ЭПН другими способами нитриды в поверхностном слое отсутствуют или их количество незначительное. Полирование в растворе сульфата аммония показало дополнительное снижение плотности тока коррозии практически во всех случаях в 1,2–1,8 раза, кроме ЭПП образцов из стали 20, подвергшихся нитроцементации в карбамидном электролите. Такие

результаты позволяют предположить, что улучшение коррозионной стойкости наблюдается только в тех случаях, когда образуемый при ЭПН оксидный слой имеет рыхлую пористую структуру и его удаление снижает плотность тока коррозии. Практически полное удаление оксидного слоя, как это было показано на примере полирования в хлоридном электролите, приводит к снижению коррозионной стойкости по данному показателю.

Таблица 1 – Результаты коррозионных испытаний образцов после ЭПН и ЭПП в различных электролитах. Значение плотности тока коррозии до ЭПН составляло 40,8 мкА/см²

Способ ЭПН	Плотность тока коррозии, мкА/см ²		
	После ЭПН	После ЭПП в сульфате аммония	После ЭПП в хлориде аммония
Нитроцементация-1	20,8	27,0	27,5
Нитроцементация-2	30,8	25,4	36,5
Бороцементация	19,7	14,9	30,8
Азотирование	20,0	13,1	10,7
Борирование	39,3	21,6	41,9

Если рассматривать коррозионное поведение относительно значений потенциала коррозии, то практически полное удаление оксидного слоя полированием в растворе хлорида аммония приводит к увеличению его значения во всех случаях, кроме ЭПП образцов из стали 45, подвергшихся борированию. В этом случае более эффективным является полирование борированных образцов в растворе сульфата аммония. Такие различия в изменении потенциала коррозии можно связать с неоднородностью состава поверхностного слоя.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10094).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кусманов, С.А., Дьяков, И.Г., Белкин, П.Н. Теоретические основы электролитно-плазменного нагрева и его применение для диффузионного насыщения металлов и сплавов. – Кострома: Изд-во Костром. гос. ун-та, 2017. 420 с.
2. Веселовский, А.П., Кюбарсэп, С.В., Ушомирская, Л.А. Особенности электролитно-плазменной обработки металлов в нетоксичных электролитах // Металлообработка, 2002, № 6, С. 29.

Evgeniya Il'ina¹, Svetlana Pershina¹, Alexey Vylkov¹, Alexander Chuikin¹,
Alexander Kataev¹, Alexey Rudenko¹, Alexander Redkin¹, Yurii Zaikov^{1,2}

¹Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy
of Sciences, Ekaterinburg,

²Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Ekaterinburg

PHASE TRANSITIONS AND THERMAL EXPANSION OF CRYOLITE BASED EUTECTIC MIXTURES IN SOLID STATE

Molten cryolites are widely used as electrolytes for production of aluminium. The properties of molten electrolytes are well known [1] but the properties of solid cryolites and their mixtures with some additive such as aluminium oxide and calcium fluoride have not been investigated especially at temperatures close to melting point. Besides, low temperature cryolite mixtures are of interest for some industrial applications [2]. The properties of solid compounds are also important due to electrolyte freezing on the walls of electrolytic cell.

Some eutectic mixtures of sodium cryolite with Al_2O_3 and CaF_2 as well as some low melting eutectic mixtures were under investigation. The phase transformations were studied by using STA 449F1 Jupiter. The Netzsch DIL 402C was used for thermal expansion determination. The results obtained manifest several transition points for sodium cryolite based mixtures. Most common point is $\alpha \rightarrow \beta$ cryolite transition. This point is also seen on linear expansion dependence on temperature (Figure 1a). The second DSC peak was observed at 1080 K for samples containing essential amounts of calcium fluoride. This peak also corresponds to linear expansion shift.

The results shed light the fact that all phase transitions manifest themselves in thermal expansion. The value of thermal expansion is relatively small in comparison with liquid state. The density of solid cryolites at temperatures on 100 degrees below melting point on 30% higher that of liquid. It means the significant change of structure during melting. The investigation of melting process is also objective of our work. Thus we can trace all changes that take place in cryolite-alumina mixtures up to appearing liquid phase.

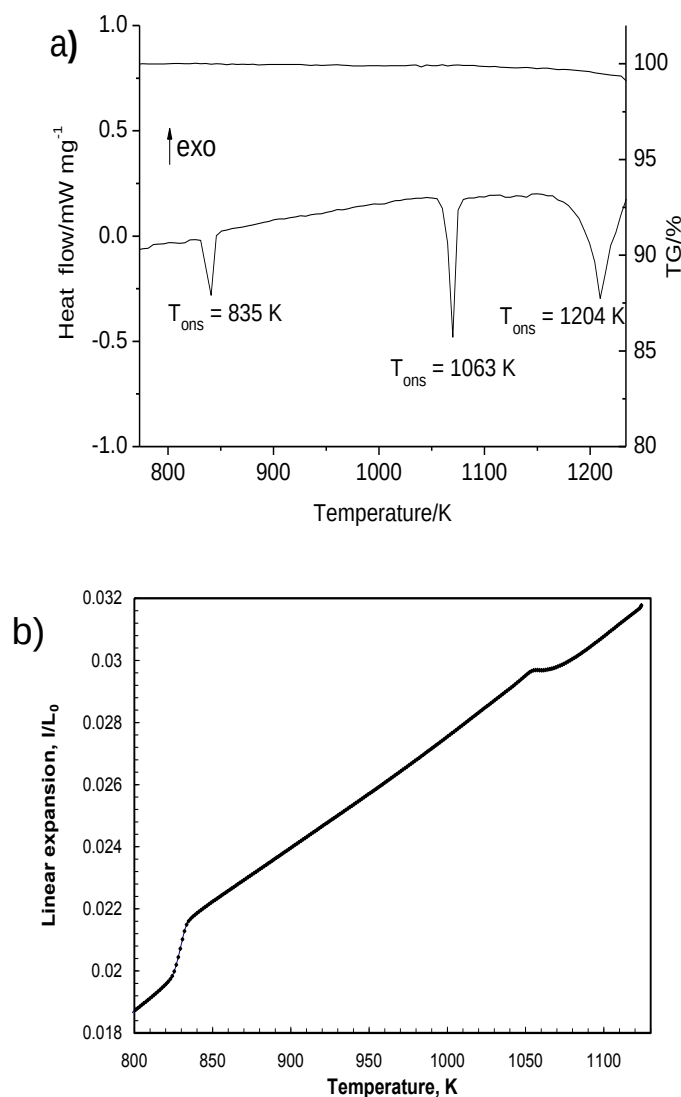


Figure 1 – DSC curve (a) and linear expansion (b) of the eutectic mixture 0.66 NaF-0.185AlF₃-0.102 CaF₂-0.017 Al₂O₃.

Acknowledgments

The work was supported by RFBR. Grants No 18-03-00785 A.

REFERENCES

1. J.Thonstad, P.Fellner et al. Aluminium Electrolysis. 3 rd Edition. – Aluminium- Verlag, Dusseldorf, 2001.
2. Yu. Zaikov, A. Khramov, V. Kovrov et. al. Electrolysis of aluminum in the low melting electrolytes based on potassium cryolite. Light metals 2008 Edited by: David H. DeYoung TMS (the Minerals, Metals & Materials Society), 2008, p. 505-508.

ПОРИСТОСТЬ КАК КРИТЕРИЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НИКЕЛЬФТОРОПЛАСТОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Пористость обычно называют едва ли не основным свойством покрытий, считая ее ответственной за коррозионную стойкость осадков металлов и сплавов. Пористость является функцией большого числа переменных и по всей видимости будет во многом зависеть от составов электролитов и режимов электроосаждения, от структуры наносимых покрытий составов электролитов и режимов электроосаждения [1]. Гальванические покрытия применяются, главным образом, для защиты металлических деталей и изделий от коррозии и придания им декоративного вида. Их используют также для повышения износостойкости и восстановления деталей машин, механизмов, приборов, инструмента, для улучшения антифрикционных свойств, придание специальных свойств и т.д. Для защиты от коррозии и придания покрываемым предметам красивого внешнего вида используют никелевые покрытия. В тонких слоях (1-3 мкм) никелевые покрытия пористы. Невидимые глазом поры становятся очагами коррозионных поражений, если коррозионный агент проникает к основному металлу.



**Рисунок 1 – Видимые под микроскопом поры видны при
толщине 25-30 мкм**

Поэтому, применение многослойного никелевого покрытия с наполнителем, особенно с фторопластом, позволяет несколько снизить толщину слоя никеля, которая обеспечивала бы беспористое покрытие.

На сегодняшний день особое место среди гальванических композитов занимают металлополимерные, а в частности металлофторопласты, которые обладают рядом характеристик, свойственных как металлам (прочность, износостойкость), так и фторополимерам (уплотнительная способность, антиадгезионность и антипригарность). Эти покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью и низким коэффициентом трения.

Целью настоящих исследований явилось получение никельфторопластовых беспористых покрытий на стальных изделиях. Исследовались покрытия из электролита Уоттса и суспензии на его основе при различных режимах электроосаждения (плотность тока, толщина покрытия, время).

Для нанесения никельфторопластовых покрытий готовили суспензии на основе водной дисперсии сополимера тетрафторэтилена с этиленом

В качестве второй фазы был выбран никель, так как он обладает сродством к большинству частиц, применяемых в качестве полимерной фазы, и легко образует с ними покрытия. КЭП на основе никеля характеризуются высокой твердостью и прочностью, хорошим внешним видом и стойкостью к коррозии в щелочных и слабокислых средах и в атмосфере. Исследования и процесс электроосаждения осуществлялись в сульфатно-хлоридного электролита никелирования Уоттса, при этом в него вносили расчетное количество полимерной дисперсии на основе фторопластового порошка (сополимера тетрафторэтилена с этиленом Ф40, обладающее всеми свойствами полимеров[2]) и осуществляли диспергирование на магнитной мешалке ММ-3М в течение одного часа.

Концентрация компонентов в сульфатно-хлоридном электролите никелирования Уоттса составляла, г/дм³:

$\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 200 – 250;

$\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ – 25 - 30;

H_3BO_3 – 25 – 30;

Условия $\text{pH} = 4,5 - 5,5$ $t = 20 - 25^\circ\text{C}$

Все компоненты растворяли в дистиллированной воде отдельно (H_3BO_3 растворяли при 60°C и перемешивании), затем сливали вместе и перемешивали. После отстаивания и охлаждения готовый электролит фильтровали.

Для нанесения электрохимических композиционных никельфторопластовых покрытий необходима электролитическая ванна, электролиты-суспензии, аноды из никеля, источник постоянного тока. В результате были получены

никельфторопластовые покрытия, содержащие в своем составе нижний никелевый слой с равномерным распределением в нем фторопласта до 60 % об. и верхнего чистого фторопластового термоотверждающего при температуре 280-300 градусов цельсия слоя, который растекается по поверхности образцов, обеспечивающего беспористость наносимого покрытия. Рисунок 2.



Рисунок 2 – Микрофотография поперечного среза покрытия, полученного из суспензии, стабилизированной катионным и неионогенным ПАВ. Режим электролиза: $i = 1 \text{ А/дм}^2$, $\tau = 60 \text{ мин}$, $t = 25^\circ \text{С}$.

В результате полученных экспериментов обнаружено, что пористость никельфторопластовых покрытий гораздо ниже, чем никелевого покрытия и что приведено в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание покрытий с оплавленным верхним слоем фторопласта

Плотность тока $i, \text{А/дм}^2$	Толщина, δ мкм	Пористость, n
0,5	15	3,06
1,0	38,5	0,9
1,5	37,5	1,0
2,0	34	1,75
2,5	37	1,1
4,0	39	0,8

Пористость измерялась при плотностях тока от 0,5 до 4 А/дм^2 и толщиной от 15-40 мкм и составила в среднем от 0,8 до 3,06 пор/см^2 , что практически считается беспористым покрытием по сравнению с никелем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры: справочник / И. Д. Груев, Л. И. Матвеев, Н. Г. Сергеева. – М.: Радио и связь, 1988.–304 с.: ил.

2.Энциклопедия полимеров. Ред. Коллегия: В.А. Кабанов (глав. ред.) [и др.] Т.3- м., «Советская энциклопедия», 1977. (Энциклопедия. Словари. Справочники). Т.3 П-Я. 1977. 1152 стб. с илл.

А.Л. Козловский^{1,2}, К. Егизбек^{2,3}, М.В. Здоровец^{2,3,4}

¹ Казахско-Российский международный университет, Актобе,

² Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы,

³ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана,

⁴ Уральский федеральный университет, Екатеринбург

МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРРИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Среди большого разнообразия оксидных перовскитов и перовскитоподобных структур особое внимание уделяется ферритам, в которых в качестве редкоземельного элемента используется церий [1,2], интерес к которому обусловлен его кристаллической структурой и проводящими характеристиками. Как правило, подобные структуры получают методом твердофазного синтеза, гидролиза, механохимической обработки с последующей термообработкой, результатов которой получают микро или макрочастицы с неоднородным составом. Феррит церия характеризуется высокой коррозионной и структурной стабильностью, что делает его экологически безопасными и годным к применению практически во всех отраслях твердотопливной энергетики [3].

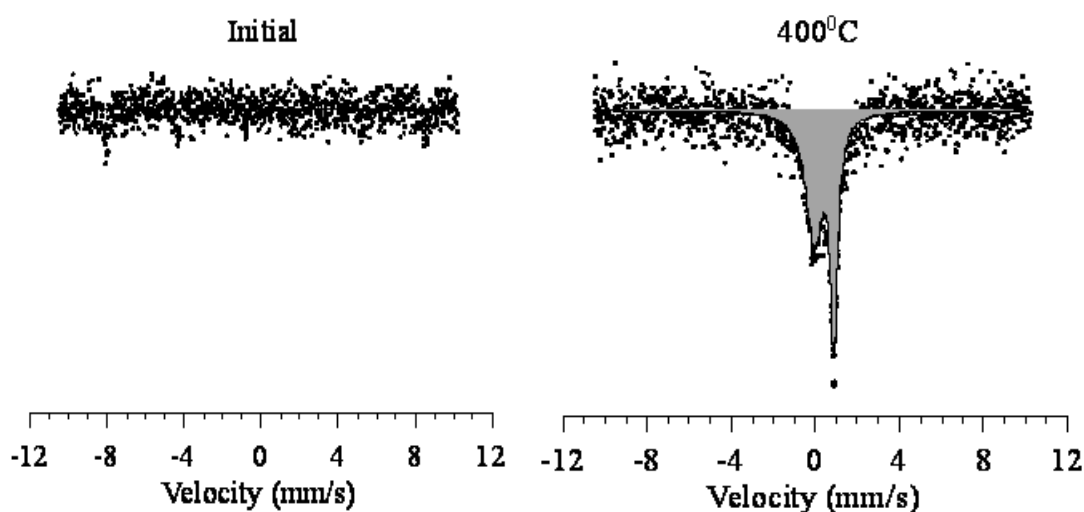
В данной работе представлены результаты исследования магнитных свойств керамик состоящих из наноразмерных ферритов $RFeO_3$ ($R=Ce$), полученных методом химического синтеза и дальнейшего термического отжига в кислородосодержащей среде.

В качестве исходных компонент для химического синтеза наночастиц феррита на основе оксидов железа и церия использовались $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, HCl , $NaOH$. Отжиг синтезированных наночастиц проводился в кислородосодержащей среде в муфельной печи при температуре $200^\circ C$ в течении 4 часов, затем при температуре 400, 600 и $800^\circ C$ в течение 5 часов.

Мессбауэровские исследования проводились с использованием спектрометра MS1104Em. В качестве источника выступали ядра ^{57}Co

в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре с помощью стандартного поглотителя α -Fe. Для обработки и анализа мессбауэровских спектров использовались методы восстановления распределений сверхтонких параметров мессбауэровского спектра с учетом априорной информации об объекте исследования, реализованные в программе SpectrRelax.

Влияние термического отжига на изменение магнитных характеристик исследуемых наночастиц проводилась с применением метода мессбауэровской спектроскопии. Динамика изменения мессбауэровских спектров представлена на рисунке 1. Анализ мессбауэровских спектров проводился с использованием метода восстановления распределений сверхтонких параметров, который позволяет оценить корреляции параметров, а также диапазон их изменения. Мессбауэровские спектры всех синтезированных образцов были сняты при комнатной температуре в диапазоне скоростей -10/+10 мм/с.



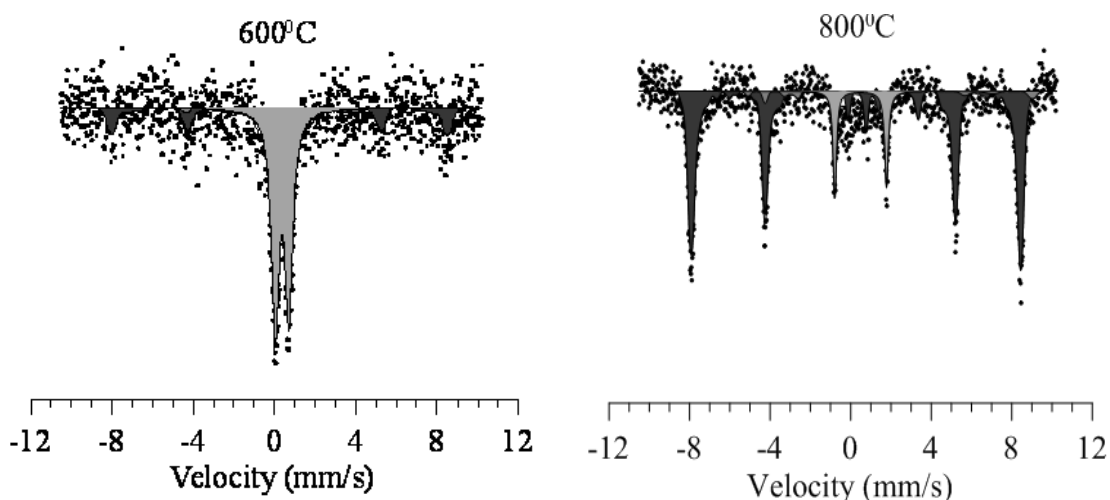


Рисунок 1 – Мессбауэровские спектры исследуемых наночастиц до и после отжига

Для исходных наночастиц мессбауэровский спектр представляет собой линию шумовых измерений с малоинтенсивными пиками характерными для несформированной магнитной фазы. Для образцов отожженных при температуре 400°C наблюдается формирование асимметричного дублета, который характерен для парамагнитного состояния оксида железа FeO в аморфной фазе. При этом сильное уширение и асимметрия линий свидетельствует о сильном разупорядочении и наличие в структуре большого содержания катионных вакансий, что подтверждает данные рентгенофазового анализа. Увеличение температуры отжига до 600°C наблюдается сужение линий дублета и появлению линий секстета характерных для фазы Fe_2O_3 . Величина сверхтонкого магнитного поля для секстета составляет 503.7 кОе, что соответствует величине поля характерной для фазы гематита в сильно разупорядоченном состоянии. При температуре отжига 800°C мессбауэровский спектр представляет собой секстет характерный для гематита (величина сверхтонкого магнитного поля - 512.5 кОе) и малоинтенсивный парамагнитный дублет, характерный для аморфных включений. Согласно полученным данным увеличение температуры отжига приводит к снижению вклада парциального спектра характерного для парамагнитного состояния, что свидетельствует о снижении концентрации катионных вакансий в кристаллической структуре и ее упорядочении. При этом формирование секстета характерного для фазы гематита свидетельствует о появлении в структуре наночастиц магнитной текстуры с дальнейшим ее упорядочением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ameta J. et al. Synthesis and characterization of CeFeO₃ photocatalyst used in photocatalytic bleaching of gentian violet //Journal of the Iranian Chemical Society. – 2009. – Vol. 6. – №. 2. – P. 293-299.
2. Naidu V. et al. Magnetic Property Study of Nickel Cerium Substituted Zinc Ferrite Nano Particles //International Journal of Computer Applications. – 2012. – Vol. 40. – №. 4. – P. 7-12.
3. Theofanidis S. et al. Fe-based nano-materials in catalysis //Materials. – 2018. – Vol. 11. – №. 5. – P. 831.

А.Л. Козловский^{1,2}, К.К. Кадыржанов³, М.В. Здоровец^{2,3,4}

¹Казахско-Российский международный университет, Актобе,

²Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы,

³Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана,

⁴Уральский федеральный университет, Екатеринбург

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК FeNi НАНОСТРУКТУР

Среди всего многообразия форм наноструктур наибольший интерес представляют полые магнитные наноструктуры, в форме трубок [1-3]. Повышенный интерес к ним обусловлен как с фундаментальной точки зрения, который связан с миниатюризацией размеров и структурных и магнитных свойств, так и с широкими возможностями практического применения нанотрубок. Возрастание интереса к получению и исследованию свойств связано еще и с тем, что многие свойства, в частности магнитная текстура и ориентация магнитных доменов обусловлена не только фазовым составом, но и геометрическими характеристиками структуры [4]. Среди многообразия различных составов наноструктур неослабевающим интересом пользуются железосодержащие или Fe_{100-x}Ni_x наноструктуры, которые благодаря своим магнитным характеристикам нашли широкое применение в области катализа, магнитных носителей со сверхвысокой плотностью записи, биомедицине [5].

В качестве шаблонных матриц для электрохимического осаждения Fe/Ni нанотрубок использовались трековые мембраны с плотностью пор $4,0 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$ и диаметрами 380 ± 5 нм. Состав раствора электролита для получения железных и железо-никелевых наноструктур: 7-водные сульфаты железа и никеля – FeSO₄×7H₂O, NiSO₄×7H₂O в необходимом молярном соотношении, борная – H₃BO₃ и аскорбиновая C₆H₈O₆ кислоты. Все растворенные компоненты

переливались в одну колбу, и, для контроля уровня pH, к ним добавлялась аскорбиновая кислота. Все использованные химические реактивы имели чистоту ч.д.а (содержание основного компонента выше 98 %) или х.ч (содержание основного компонента более 99 %).

Исследование структурных характеристик и элементного состава, полученных нанотрубок проводилось с использованием растрового электронного микроскопа «Hitachi TM3030» с системой микроанализа «Bruker XFlash MIN SVE» при ускоряющем напряжении 15 кВ. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54060 \text{ \AA}$). Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

Для определения влияния условий осаждения на кристаллическую структуру был проведен PCA синтезированных образцов при различных условиях синтеза. На рисунке 1 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов.

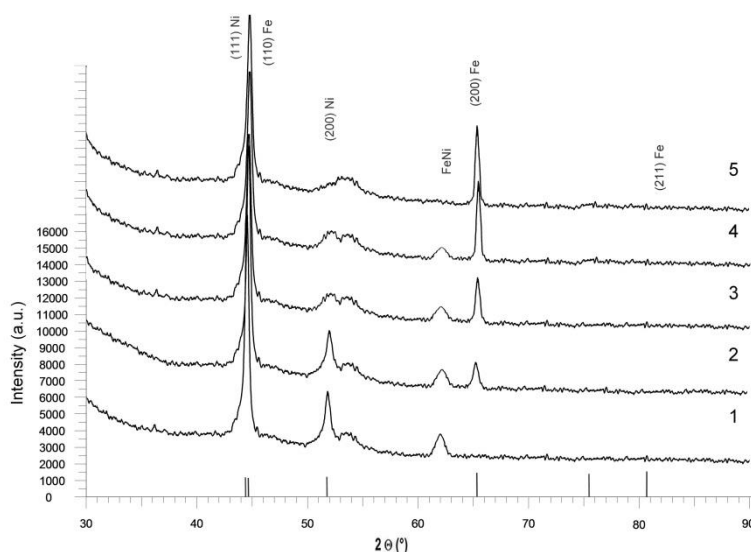


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов: 1) $\text{Fe}_{21}\text{Ni}_{79}$; 2) $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{61}$; 3) $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{38}$; 4) $\text{Fe}_{81}\text{Ni}_{19}$; 5) $\text{Fe}_{100}\text{Ni}_0$

Анализ дифрактограмм показал следующее: при концентрации железа 80 и 60 % в структуре нанотрубок преобладает ОЦК фаза при этом с увеличением концентрации железа наблюдается увеличение параметра кристаллической решетки с $2,8794 \text{ \AA}$ для $\text{Fe}_{80}\text{Ni}_{20}$ до $2,8854 \text{ \AA}$ для $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{40}$. При этом для образца $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{60}$ наблюдается наиболее интенсивный пик характерный для соединения FeNi_3 с индексами

Миллера (111) с параметром ячейки 3,5131 Å. Для образца Fe₂₀Ni₈₀ в кристаллической структуре наблюдается преобладание ГЦК фазы никеля с параметром элементарной ячейки 3,5695 Å. При аппроксимации линий на дифрактограмме необходимым числом симметричных функций псевдо-Фойгта была определена ширина зарегистрированных линий FWHM, которая позволила охарактеризовать совершенство кристаллической структуры и оценить степень кристалличности. Согласно представленным данным видно, что с увеличением концентрации никеля в структуре увеличивается степень кристалличности, а также меняются основные характеристики кристаллической структуры: параметр элементарной ячейки, средний размер кристаллитов, текстурные коэффициенты. В результате обработки полученных рентгеновских дифрактограмм были определены параметры элементарной ячейки для исследуемых образцов. Результаты расчетов основных параметров кристаллической структуры представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Данные кристаллической структуры синтезированных нанотрубок

	Параметр кристаллической решетки, Å	Средний размер кристаллитов, нм	Фазовое содержание			Атомное соотношение, %	
			Ni	Fe	FeNi	Ni	Fe
Fe ₁₀₀	2.8627	21	0	100	0	0	100
Fe ₈₀ Ni ₂₀	2.8794	19	5	82	13	19	81
Fe ₆₀ Ni ₄₀	2.8854	18	26	59	15	38	62
Fe ₄₀ Ni ₆₀	3.5131	15	37	45	18	61	39
Fe ₂₀ Ni ₈₀	3.5695	13	68	7	25	79	21

Исследования, посвященные изучению кристаллической структуры и магнитных характеристик, имеют свою ценность с прикладной точки зрения для потенциального применения наноструктур в качестве магнитных устройств для хранения данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vivas L.G., Ivanov Y.P., Trabada D.G., Proenca M.P. Magnetic properties of Co nanopillar arrays prepared from alumina templates. // Nanotechnology. – 2013. – V.24. – P.105703.
2. Yen S.K., Padmanabhan P., Selvan S.T. Multifunctional iron oxide nanoparticles for diagnostics, therapy and macromolecule delivery. // Theranostics. – 2013. – V.3. – P.986–1003.

3. Rawtani D., Sajan T., Agrawal Y.K. Emerging strategies for synthesis and manipulation of nanowires: a review. // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2015. – V.40. – P.177–187.
4. Lisiecki I., Pileni M.P. Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors // *J. Am. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115. – P. 3887.
5. Prunier H., Ricolleau C., Nelayah J., Wang G., Alloyeau D. Original Anisotropic Growth Mode of Copper Nanorods by Vapor Phase Deposition // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14. – P. 6350.

И.А. Ямановская¹, Т.В. Кусова¹, Г.А. Беликов²,
А.С. Краев¹, А.В. Агафонов¹

¹Институт химии растворов российской академии наук им. Г.А. Крестова,

²Ивановский государственный химико-технологический университет

РАЗРАБОТКА РАСТВОРНЫХ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И ИХ КОМПОЗИТОВ

Разнообразие мезопористых структур, а также возможность управления их пористостью и модификацией в процессе синтеза в зависимости от практического приложения, вызывает огромный интерес к этим материалам. Упорядоченная структура, большие площади поверхности и объемы пор, а также однородные и настраиваемые размеры мезопор, вследствие использования различных структурообразующих темплатов, позволяют применять данные материалы и композиты оксидов металлов в качестве фотокатализаторов, адсорбентов, электродных материалов для суперконденсаторов и др.

Актуальность проведенного исследования определяется тем, что среди химических подходов для получения мезопористых оксидов металлов наиболее перспективен процесс самосборки гибридных органо-неорганических мезофаз, образуемых продуктами гидролиза прекурсоров оксида металла и мицеллярными структурами поверхностно-активных веществ и полимеров в качестве шаблонов в растворах. Представляет значительный научный и практический интерес выяснение механизма формирования структуры мезопористых оксидов металлов и смешанных оксидов в зависимости от типа применяемого темплата, каталитически активных модификаторов, разработка новых мезопористых структур, путем использования различных методов обработки мезоструктурированных

композитов, и поиск возможности их применения в различных процессах и приложениях.

В качестве объектов исследования были выбраны мезопористые оксиды алюминия, никеля и их композиты. Благодаря уникальным текстурным свойствам данные оксиды металлов могут быть использованы в качестве перспективных катализаторов процессов гидрообессеривания, трансэтерификации и др., а также применимы для создания слоистых органо-неорганических структур или композитов смешанных оксидов в процессе самосборки как с введением в раствор индивидуальных темплатов или полимер-коллоидных комплексов, так и при бестемплатном синтезе.

Представленные новые функциональные материалы на основе оксидов алюминия, никеля и их композитов были получены различными методами: 1. Синтез Al_2O_3 , методом «мягкой» химии, и его дальнейшей пропитки подложки раствором $\text{Ni}(\text{OH})_2$; 2. Темплатный синтез бемитового золя по методу Йолдаса и добавление в раствор гидроксида никеля; 3. Бестемплатный синтез.

Физико-химические характеристики полученных образцов были исследованы методами низкотемпературной адсорбции-десорбцией азота (площадь поверхности, форма и размер пор), рентгенофазовым анализом, термогравиметрией, инфракрасной спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией. На основании полученных данных предложен возможный процесс формирования мезоструктур оксидов путем реконструкции механизмов их образования по конечным параметрам, определенных путем исследования материалов различными методами. На основании полученных данных проведен сравнительный анализ свойств мезопористых оксидов алюминия, никеля и их композитов. Проверка каталитических свойств мезопористых оксидов алюминия, никеля и композитов этих в ходе каталитических реакций трансэтерификации масел с метанолом и фотокаталитической реакции разложения красителя родамина Б.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХР РАН по теме: 0092-2014-0003 Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокompозитов.

Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.,
И.И. Кузьмар, канд. техн. наук,
А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук,
И.П. Белоцкий, магистрант,
А.М. Гиро, канд. физ.-мат. наук
БГУИР, Минск

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА РЕВЕРСИРОВАННОМ ТОКЕ

Проблема выравнивания металлизации на поверхности печатных плат и в отверстиях особенно обострилась с появлением печатных плат с высоким соотношением толщины платы и диаметра отверстий, когда изменяются требования, предъявляемые к распределению скорости осаждения: необходимость обеспечения преимущественного осаждения металла в отверстиях с одновременным замедлением осаждения на участках с большим градиентом плотности тока (микровыступы, края отверстий), а также бокового разрастания осадка по поверхности диэлектрика. Для этого электролит должен обладать высокой рассеивающей и положительной выравнивающей способностью, что обеспечивается присутствием специальных добавок, 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.

При металлизации глубоких отверстий наиболее эффективно использование реверсированного тока с анодным стравливанием металла при обратном импульсе на больших градиентах тока, то есть именно там, где произошло большое наращивание при прямом токе.

Исследованы закономерности процесса электрохимического меднения в условиях стационарного и нестационарного электролиза в сульфатном электролите, содержащем 70-80 г/л сульфата меди, 170-180 г/л серной кислоты и 0,04-0,06 г/л хлористого натрия. Для улучшения качества покрытий, повышения рассеивающей и выравнивающей способности электролита использовали комплексную добавку, включающую смачиватель, блескообразователь и выравниватель.

Для снятия катодных поляризационных кривых в нестационарных условиях одновременно регистрировались минимальное E_{min} и максимальное E_{max} значения катодного

потенциала с помощью импульсного потенциостата-гальваностата «Elins P-45X».

Введение в электролит добавки приводит к повышению катодной поляризации процесса электроосаждения и сдвигу поляризационной кривой в электроотрицательную сторону (рисунок 1). Перемешивание электролита увеличивает предельный ток и лишь незначительно уменьшает поляризацию в отличие от электролита без добавки.

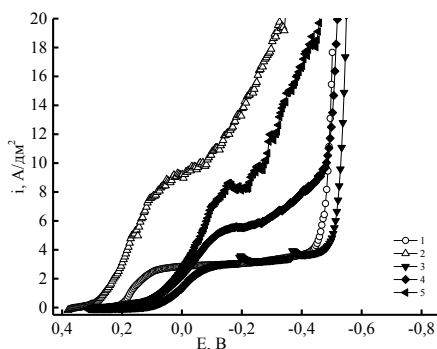


Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики процесса меднения в электролите с добавкой: 1,2 - без доб.; 3-5 - с доб.; 1,3 – без перемешивания; 4 – с перемешиванием; 7 – с интенсивным перемешиванием

Адсорбируясь на поверхности катода с образованием пассивирующего слоя в присутствии ионов хлора, смачиватель (полиэтиленгликоль) затрудняет разряд ионов меди и способствует формированию плотных мелкокристаллических осадков.

Ускоритель, а также продукты его разложения в процессе электролиза, облегчает разряд ионов меди и снижает катодную поляризацию за счет каталитического стимулирования процесса адсорбции ионов меди промежуточными комплексами. Усложнение поверхности, например, наличием отверстий, приводит к изменению механизма действия добавок. Высокая скорость диффузии и медленная абсорбция молекул ускорителя позволяют ему легко проникать в отверстия и повышать скорость разряда ионов меди. Молекулы смачивателя пассивируют преимущественно внешнюю часть окон, что приводит к осаждению снизу-вверх. Выравниватель, накапливаясь преимущественно возле отрицательно заряженных участков с наибольшей напряженностью электрического поля на катоде (в верхних углах и на выступах поверхности), подавляет осаждение меди, деактивирует молекулы ускорителя на поверхности и приводит к выравниванию поверхности [1].

Реверсированный ток вызывает деполяризацию процесса осаждения (рисунки 2, 3) [2]. Даже значения E_{max} меньше значения потенциала при стационарном электролизе при одинаковой средней плотности тока. Наблюдается увеличение второго предельного тока, возрастающего с повышением плотности обратного тока, при этом кривая $E_{min}(I)$ смещается в электроположительную сторону. Размах ($E_{max}-E_{min}$) колебаний возрастает с увеличением обратного тока.

Повышение частоты реверсированного тока приводит к росту величины предельного тока, деполяризации процесса и сужению размаха колебаний поляризации (рисунок 3). При снижении частоты реактивная проводимость электрода уменьшается, емкостной ток также уменьшается, возрастает фарадеевская составляющая тока, что и вызывает увеличение максимального значения и размаха поляризации.

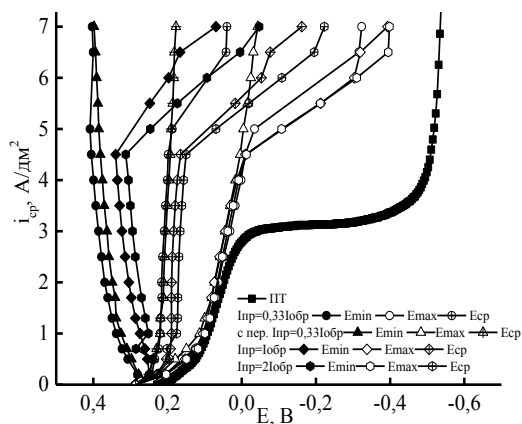


Рисунок 2 – Поляризационные кривые процесса меднения на реверсированном токе,
 $\tau_{пр}:\tau_{обр}=20:1$ мс

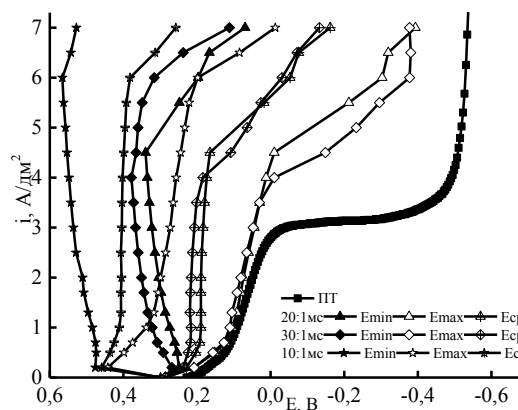
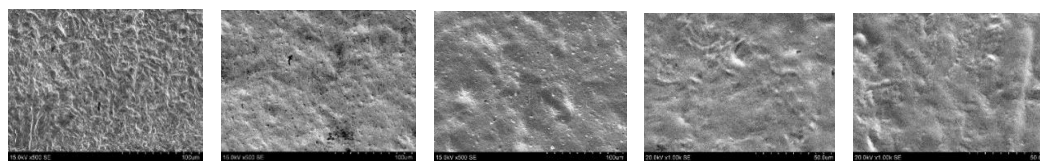


Рисунок 3 – Влияние длительности прямого импульса на катодную поляризацию осаждения меди,
 $I_{пр}=3I_{обр}$

Важным преимуществом импульсного электролиза является возможность изменять мгновенные плотности тока в рамках предельного тока, а соответственно, и мгновенные значения электродного потенциала, которые и определяют ход электродного процесса. При этом необходимые значения потенциала достижимы при средней плотности тока, не превышающей его предельной величины, что невозможно при стационарном электролизе.

Введение в электролит выравнивающей добавки приводит к формированию блестящих осадков со сглаженной поверхностью (рисунок 4).



а – электролит без доб., $i=2 \text{ А/дм}^2$; б – $i=2 \text{ А/дм}^2$; в – $i=3 \text{ А/дм}^2$, с перемешиванием; г – $i=3 \text{ А/дм}^2$, с УЗК, $I=0,58 \text{ Вт/см}^2$; д – $i=3 \text{ А/дм}^2$, с УЗК, $I=0,95 \text{ Вт/см}^2$
Рисунок 4 – Влияние выравнивающей добавки и условий электролиза на морфологию поверхности медных покрытий

Перемешивание электролита позволяет повысить рабочую плотность тока до 4 А/дм^2 , аналогичное воздействие оказывает ультразвук. При электроосаждении на импульсном реверсированном токе формируются однородные блестящие пластичные покрытия (рисунок 5).

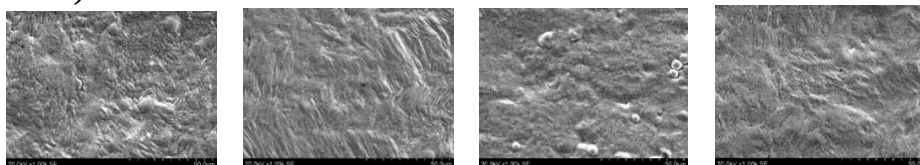


Рисунок 5 – Морфология поверхности медных осадков, полученных при различных параметрах реверсированного тока

Рассеивающая способность по току (РСт) электролита меднения с комплексной выравнивающей добавкой составила 53,85-70,17 % (таблица). При электроосаждении на реверсированном токе РСт изменялась от 58,6 до 80,9 %. Высокие значения РСт показывают перспективность использования электролита и реверсированного тока при металлизации печатных плат.

Таблица 1 Влияние условий электролиза на рассеивающую способность электролита меднения с выравнивающей добавкой

РТ, $\tau_{\text{пр}}:\tau_{\text{обр}}$, мс	$i_{\text{ср}}, i_{\text{пр}}:i_{\text{обр}}$, А/дм^2	РСт, %	РТ, $\tau_{\text{пр}}:\tau_{\text{обр}}$, мс	$i_{\text{ср}}, i_{\text{пр}}:i_{\text{обр}}$, А/дм^2	РСт, %
ПТ	0,5	62,77	100:10	2	62,48
	1	62,35	1000:100	2	66,82
	2	70,17	200:20	2	67,13
	3	53,85	5:1	2	68,20
10:1	2	65,07	2:0,1	2	61,03
20:1	2	73,36	20:1	2:4	68,38
20:1	3	50,62	20:1	2:6	80,95
30:1	2	62,00	20:1	2,5:6,5	67,64
1:0,1	2	66,88	220:20	4:4	58,92

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, Ч. 4, – С. 211-213.

2. Кушнер, Л.К. Электрохимическое заполнение TSV-отверстий на реверсированном токе / Л.К. Кушнер, Л.И. Степанова, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль, С.К. Лазарук, А.В. Долбик // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018, Т. 18, № 1, – С. 179–182.

А. Н. Мурашкевич¹, З. А. Новикова², М. С. Новицкая¹,
О. А. Алисиенок¹, Е. И. Драчиловская¹, М. И. Симченко¹

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск,

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАНБ
man@belstu.by

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ НАПОЛНИТЕЛИ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ

Среди неорганических наполнителей электрореологических дисперсий (ЭРД) нанодисперсные титансодержащие материалы представлены аморфным диоксидом титана, содержащим координационно и химически связанную воду в виде поверхностных гидроксильных групп, которые в основном и определяют его электрореологическую эффективность. Как и некоторые другие водосодержащие материалы, он характеризуется ухудшением электрореологических свойств при повышенных температурах. Другим представителем группы титансодержащих материалов является модифицированный нанодисперсный диоксид титана, электрореологическая активность которого обусловлена формированием при термической обработке различного рода дефектов [1]. Одним из современных актуальных направлений улучшения свойств титансодержащих материалов как наполнителей ЭРД являются поиски условий синтеза, обеспечивающих получение диоксида титана или титанатов в виде нанотрубок, нановолокон, кактусообразных микросфер, особая морфология которых позволяют заметно увеличить их электрореологическую эффективность [2].

Объектами исследования являлись модифицированный нанодисперсный диоксид титана (модификаторы – Al +РiСе +Р) и

титанаты натрия, получаемые гидротермальной обработкой аморфного диоксида титана в присутствии гидроксида натрия.

Разработке технологии термостабильного наполнителя ЭРД на основе модифицированного нанодисперсного диоксида титана 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 с использованием в качестве исходного титансодержащего компонента тетрахлорида титана; оптимизацию природы и количества модифицирующих и структурирующих компонентов.

Установлен диапазон температур заключительной стадии термообработки 600–800°C, позволяющий получить наполнитель с насыпной плотностью 0,5–0,6 г/см³, имеющий структуру анатаза с размером кристаллитов 7–9 нм, собранных в агрегаты 30–50 нм, характеризующийся высокой электрореологической активностью и сохраняющий электрореологические свойства до 100°C (рисунки 1,2). Показано, что наряду с такими модификаторами как Al и P возможно использование Se и R.

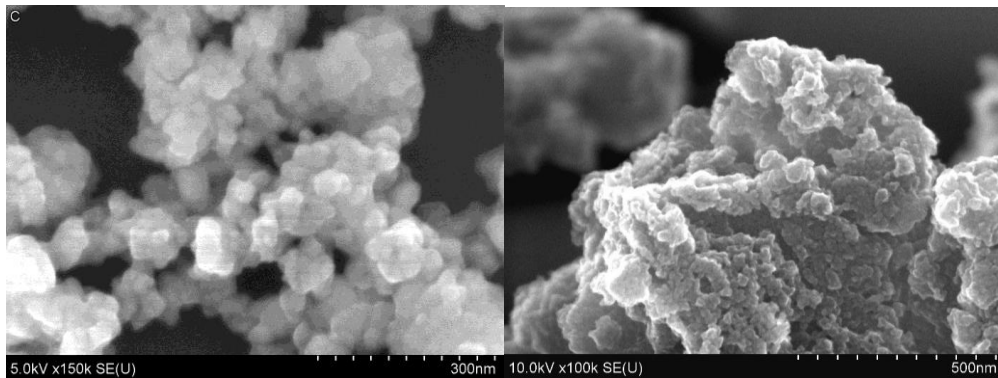


Рисунок 1 –Микрофотографии образцов нанодисперсного модифицированного диоксида титана

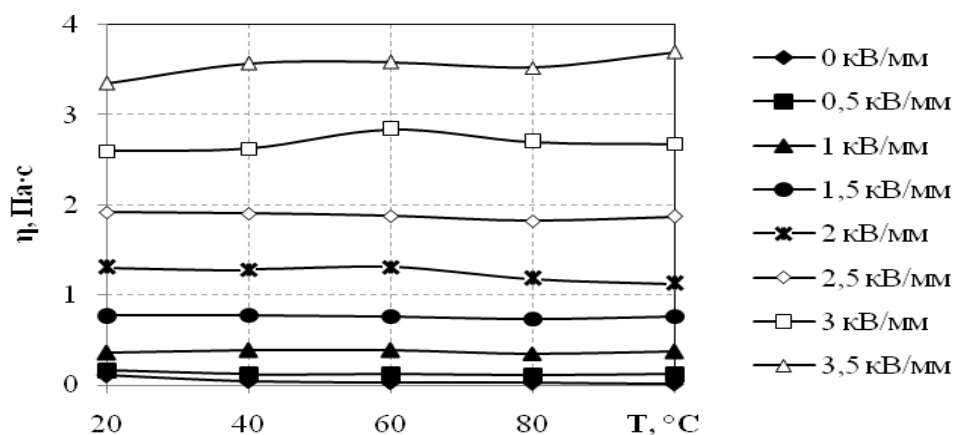


Рисунок 2 – Зависимости вязкости ЭРД, содержащей 20 мас.% наполнителя ($\text{TiO}_2 + 10 \text{ мол. \% Al} + 1 \text{ мол. \% P}$), от температуры при различных напряженностях электрического поля, $\gamma = 100 \text{ с}^{-1}$

Из таблицы 2 и рисунка 3 видно, что образцы наполнителя являются однородно мезопористыми, а их удельная поверхность составляет около $91\text{--}152 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} - 0,2\text{--}0,25 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{\text{пор}} - 8,8\text{--}9,5 \text{ нм}$.

Таблица 2–Адсорбционные свойства наполнителя ЭРД

Образец	$A_{\text{sp}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{BE}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{L}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{ext}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{BJHa}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$A_{\text{BJHd}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{sp ads}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{sp des}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{BJHa}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{BJHd}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ad}}, \text{ нм}$	$D_{\text{de}}, \text{ нм}$	$D_{\text{BJHa}}, \text{ нм}$	$D_{\text{BJHd}}, \text{ нм}$
1	102	108	152	112	126	151	0,24	0,23	0,25	0,24	8,8	8,7	7,8	6,5
2	91	96	136	105	126	157	0,23	0,22	0,23	0,23	9,5	9,1	7,4	5,9

Примечание:
1 – $\text{TiO}_2 + \text{Al} + \text{P}$
2 – $\text{TiO}_2 + \text{Ce} + \text{P}$

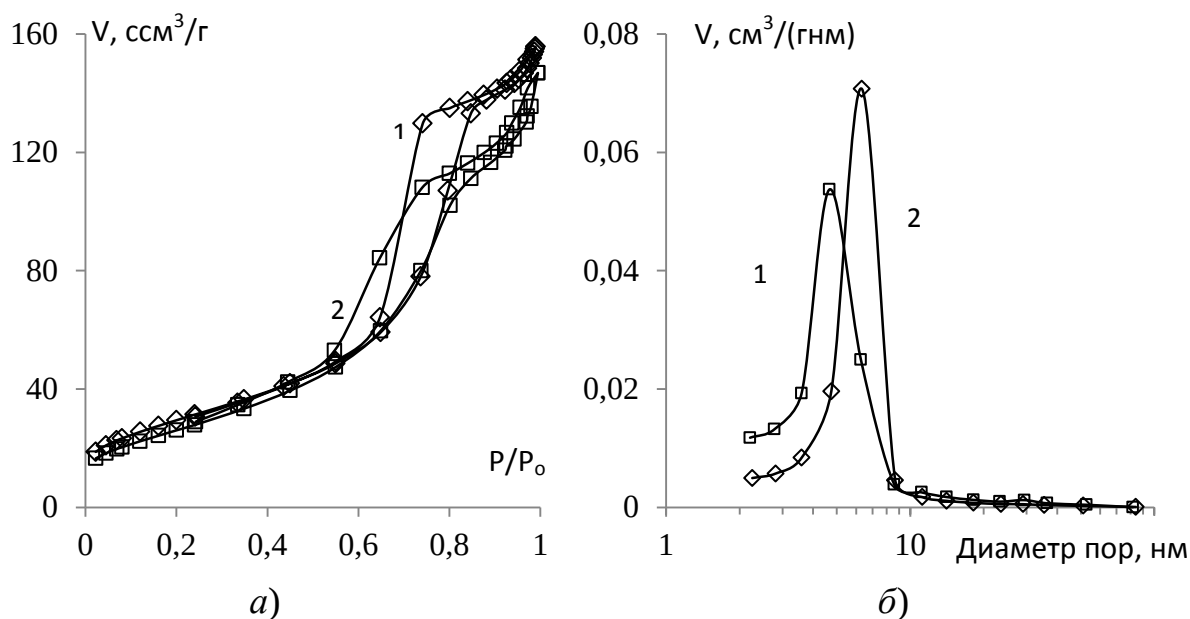
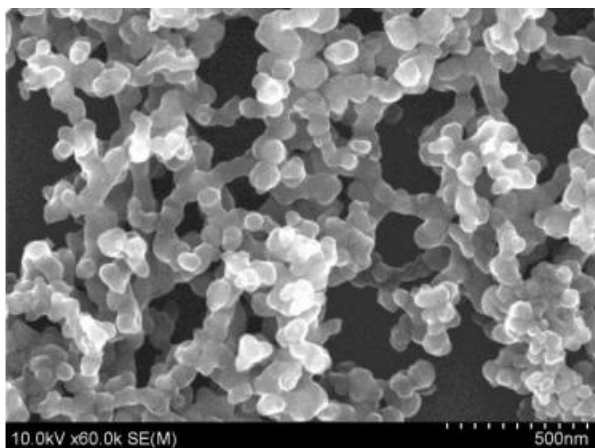


Рисунок 3 – Изотермы адсорбции-десорбции наполнителя ЭРД (а) и распределение пор по размерам (б), номера образцов в таблице 2

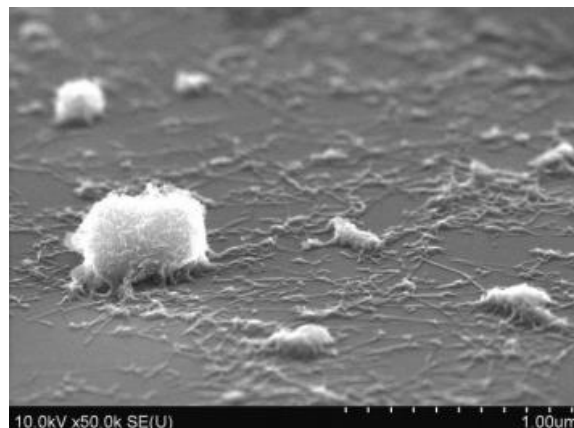
Определены допустимые интервалы варьирования количества структурирующего компонента (карбоната аммония) по отношению к диоксиду титана 0,5:1, обеспечивающие получение наполнителя с минимальной насыпной плотностью, 0,5–0,6 г/см³. С использованием метода ДТА установлено, что основные потери массы высушенного в печи СВЧ продукта соответствуют процессам превращения побочного продукта (нитрата аммония) с максимумом при температуре 270°C, составляющие 28–30 % в случае модификации Al+P) и 35–40% при модификации (Ce+P).

С использованием методики глубинного профилирования и применением технологии поверхностного травления образцов наполнителя серной кислотой установлена доля компонентов модификатора, находящихся в объеме частиц основного компонента, которая составляет около 50% при модификации (Al+P) и 73–78 % при модификации Ce+P.

Получение титанатов натрия осуществляли в две стадии, включающие гидролиз алкоксидов титана с получением аморфного гидратированного диоксида титана, обладающего $S_{уд} = 230–280 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц 50–60 нм (рисунок 4а), и последующую гидротермальную обработку данного продукта в растворе гидроксида



а)



б)

Рисунок 4 – Микрофотографии образцов диоксида титана (а) и титаната натрия (б)

Получаемый продукт агрегирован (рисунок 4б), фрагменты агрегатов имеют слоистую структуру. Установлено, что агрегаты состоят из нанотрубок с внешним диаметром 10 нм и длиной около 100–200 нм. Гидротермальным методом получен продукт состава (мас. %): (53–66)– $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, (24–37) – $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и (9–23) – H_2O , обладающий развитой удельной поверхностью 137–252 м²/г, которая имеет тенденцию к уменьшению с повышением температуры обработки на заключительной стадии. Электрореологические дисперсии, содержащие 5 мас.% наполнителя, показывают напряжение сдвига 50–70 Па, плотности токов утечки 2–20 мкА/см² при напряженности электрического поля $E = 3,5$ кВ/мм и скорости сдвига 17,2 с⁻¹.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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
2. Yin J., Zhao X. Electrorheology of nanofiber suspensions // Nanoscale Research Letters. – 2011. – V. 6. – P. 256 – 273.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ НИКЕЛЯ

Анодный оксид алюминия используется как темплат для формирования наноструктур (наноточек, нанопроволок и т.д.) и квантовых точек, как мембрана, как чувствительный слой в химических сенсорах, защитный слой от коррозии алюминия и его сплавов, так же как подслой для улучшения сцепления гальванического покрытия на алюминии.

Предварительно сформированная пленка анодного оксида на алюминии и его сплавах позволяет получать надежное сцепление металлического покрытия. Недостатком данного метода является необходимость корректировки состава раствора анодирования и режимов формирования при использовании сплавов различного состава. Для анодирования применяют электролиты, содержащие ортофосфорную кислоту, смесь серной и ортофосфорной кислот (15 об% H_2SO_4 , 15 об% H_3PO_4). При этом формируется слой анодного оксида с неупорядоченно расположенными порами разного диаметра. Однако задача получения металлических покрытий через подслой анодного оксида алюминия окончательно не решена.

В работе использовался упорядоченный анодный оксид алюминия, как для получения никелевых покрытий, так и для получения никелевых наноструктурированных поверхностей и наноразмерных материалов. Выбор обусловлен тем, что такой оксид способствует повышению степени заполнения пор, и тем самым росту однородного покрытия в отличие от неупорядоченного оксида, сформированного в электролитах на основе ортофосфорной кислоты.

Слой упорядоченного анодного оксида алюминия формировался на алюминиевой пластине А99 методом двухстадийного анодирования в растворе 0,3М щавелевой кислоты. Толщина слоя оксида составляла порядка 0,5 мкм и 1 мкм. Далее, для обеспечения контакта, проводилось утонение барьерного слоя ступенчатым снижением плотности тока. Электрохимическое осаждение никеля осуществлялось из сульфатного электролита, при комнатной температуре в двухэлектродной ячейке при плотности тока 2,7 mA/cm^2 и 5,3 mA/cm^2 . Схема процесса представлена на рис.1, а РЭМ-изображение анодного оксида алюминия и полученного никелевого слоя со стороны оксида на рис. 2. Как следует из рисунков, в

описанных выше условиях, формируется слой никеля с наноструктурированной поверхностью, что обусловлено морфологическими особенностями анодного оксида алюминия.

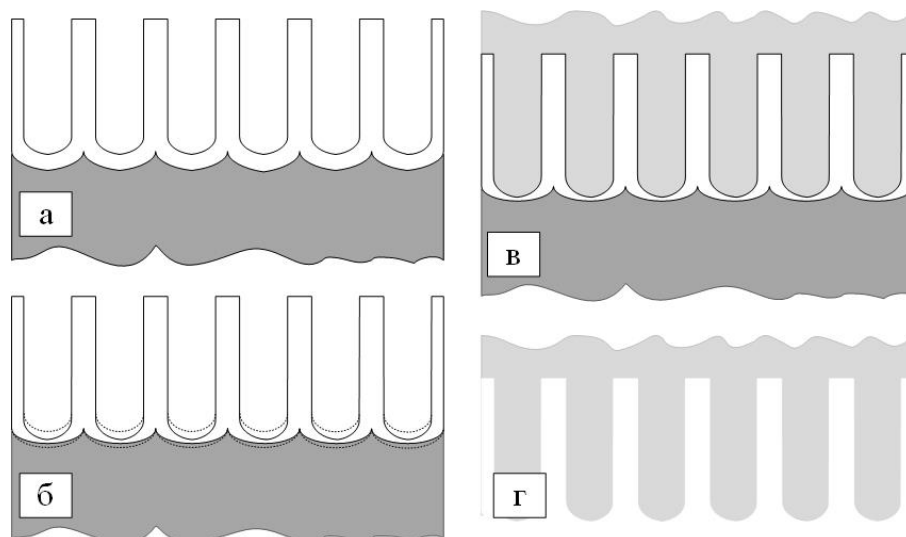


Рисунок 1 – Схема процесса формирования слоя никеля:
а) выращивание упорядоченного анодного оксида алюминия,
б) утонение барьерного слоя, в) электрохимическое осаждение
никеля, г) отделение слоя никеля

Сравнение морфологии поверхности анодного оксида алюминия и наноструктурированной поверхности слоя никеля показывает соответствие размеров и количества наноструктур диаметру и количеству пор анодного оксида.

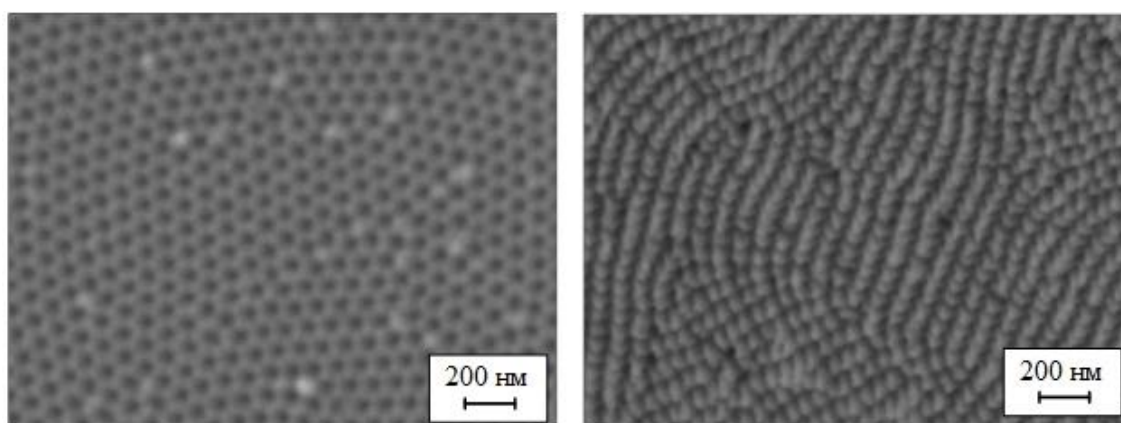


Рисунок 2 – РЭМ-изображение морфологии поверхности
а) упорядоченного анодного оксида алюминия;
б) наноструктурированной поверхности слоя никеля

Высокая степень заполнения пор подтверждается следующими расчетами. Степень заполнения пор металлом рассчитывается по формуле:

$$x = \frac{V_{Ni}}{V_{пор}}, \quad (1)$$

где V_{Ni} – объем никеля, осажденного в поры анодного оксида алюминия;

$V_{пор}$ – объем пор анодного оксида алюминия.

$$V_{Ni} = n_{Ni} \cdot M / \rho, \quad (2)$$

где n_{Ni} – количество осажденного никеля, моль,

M – молярная масса (для никеля 58,69 г/моль),

ρ – плотность металла (8,90 г/см³).

Согласно закону Фарадея, количество осажденного никеля равно:

$$n_{Ni} = \Theta / Z \cdot F, \quad (3)$$

где Θ – заряд, протекший за время заполнения пор, полученный численным интегрированием зависимости тока от времени:

$$\Theta = \int_0^{t_1} I dt, \quad (4)$$

где t_1 – время заполнения пор;

I – ток, который рассчитывается по формуле:

$$I = J \cdot S, \quad (5)$$

где J – плотность тока;

S – площадь поверхности образца.

$$V_{пор} = S \cdot P \cdot h, \quad (6)$$

где h – толщина пленки анодного оксида алюминия;

P – пористость анодного оксида алюминия, рассчитывается по формуле:

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right)^2 \quad (7)$$

где D_p – диаметр поры;

D_{int} – межпоровое расстояние.

Степень заполнения пор анодного оксида алюминия, обладающего пористостью 21,8 %, утоненного в гальваностатическом режиме, никелем, осажденным при плотности тока 5,3 мА/см² в течение 2,5 мин составила 95,9%.

Электронно-микроскопические изображения и микроанализ поперечного сечения образца Al-Al₂O₃-Ni показывают наличие никеля в порах оксида (рис. 3) и подтверждают расчетные значения степени заполнения пор анодного оксида никелем.

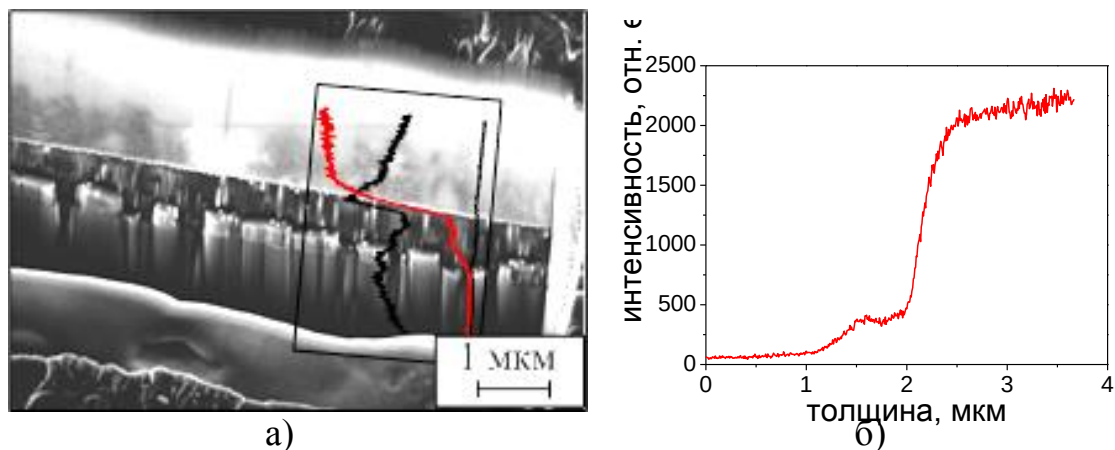


Рисунок 3 – РЭМ-изображение поперечного сечения образца Al-Al₂O₃-Ni (а); распределение никеля по сечению образца (б)

Следует отметить, что толщина барьерного слоя оксида существенно влияет на качество осаждаемых слоев Ni. Утонение до значений, когда толщина барьерного слоя составляет менее 10 нм, приводит к отслоению анодного оксида от Al с последующим прорастанием Ni под слой оксида (рис. 4).

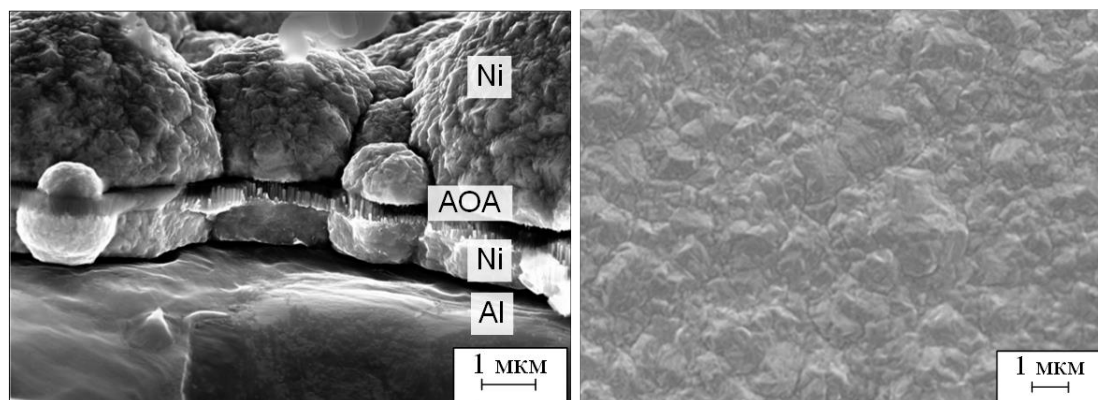


Рисунок 4 – РЭМ-изображение излома образца

Рисунок 5 – Морфология поверхности слоя никеля

В работе показана возможность формирования никелевых пленок с наноструктурированной поверхностью с использованием анодного оксида алюминия. Высота наноструктур определяется толщиной слоя пористого анодного оксида, диаметр и расстояние между ними – морфологией оксида алюминия, которая зависит от режима анодирования и состава электролита. Дальнейшее выращивание слоев никеля после заполнения пор позволяет получать сплошные покрытия (рис. 5). Получены пленки никеля толщиной 5 мкм с наностержнями высотой 1 мкм и средним диаметром 50 нм.

УДК 621.357.7

И.И. Кузьмар, канд. техн. наук,
Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.,
А.А. Хмыль, проф., д-р техн. наук,
Т.Н. Воробьева, проф., д-р хим. наук,
Д.Ю. Гульпа, магистрант
БГУИР, Минск

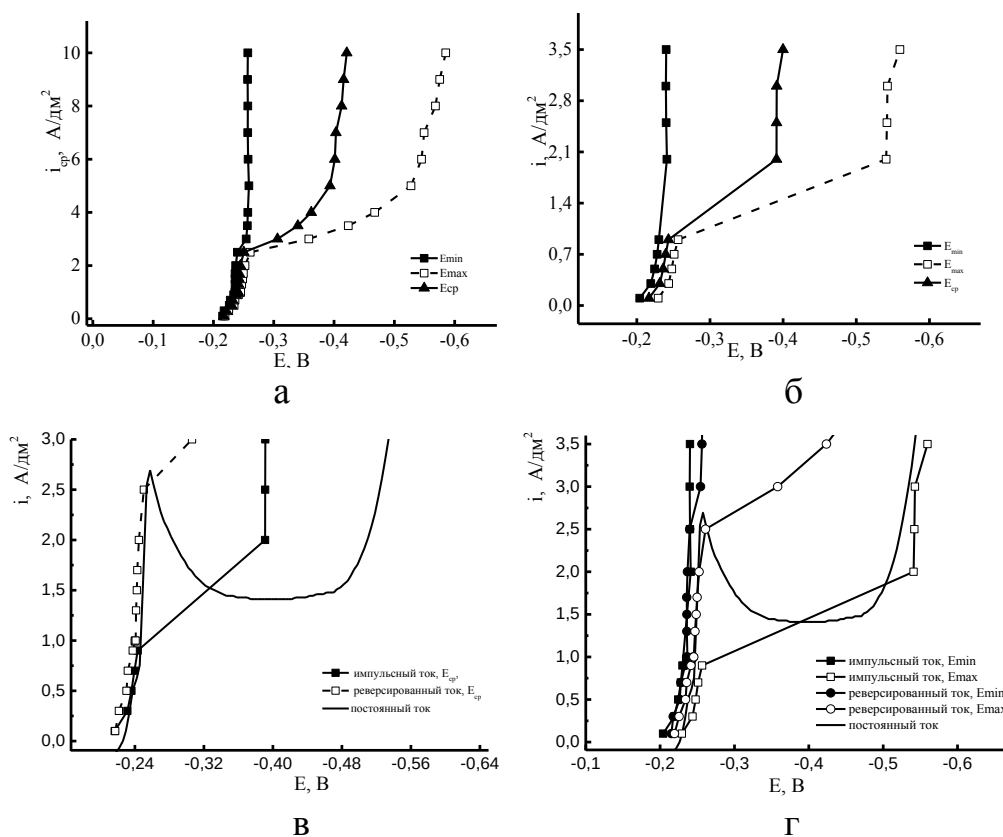
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО-МЕДЬ-СЕРЕБРО

Одним из видов бессвинцовых финишных покрытий печатных плат являются электрохимические покрытия на основе олова. В продолжение работ [1, 2] исследовано влияние нестационарных режимов электролиза и ультразвуковых колебаний на состав и структуру покрытий 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 [2]. С использованием импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X» изучены электрохимические процессы, происходящие на границе электрод-электролит. Исследование проводили в гальваностатическом режиме в стандартной стеклянной электрохимической трехэлектродной ячейке объемом 50 мл с неподвижным рабочим электродом. Перемешивание электролита осуществляли при помощи магнитной мешалки. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали относительно стандартной водородной шкалы. Скорость развертки потенциала - 5 мВ/с. Состав покрытий изучен рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре Elva X; микрорельеф покрытий – с помощью растрового электронного

микроскопа S-4800. Для определения фазового состава покрытий использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3.0. Съемку рентгенограмм проводили со скоростью 1 град/мин с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения ($\lambda=1,78896 \text{ \AA}$).

Методом вольтамперометрии изучены быстропротекающие электрохимические процессы на границе «электрод-электролит» как в условиях постоянного, так и импульсных токов. При осаждении в условиях нестационарного электролиза происходит непрерывное во времени изменение электродного потенциала $E(t)$. Регистрировали минимальное $E_{\min}$ и максимальное $E_{\max}$ значения катодного потенциала с дальнейшим расчетом $E_{\text{ср}}$ [3]. На рисунке 1 приведены вольтамперные характеристики процесса формирования сплава Sn-Cu-Ag .



а – реверсированный ток, $f=90,9 \text{ Гц}$; б – импульсный ток, $f=10 \text{ Гц}$, $q=3,33$; в – постоянный, импульсный реверсированный токи – средние значения поляризации; г - постоянный, импульсный реверсированный токи – минимальное и максимальное значения поляризации

Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики процесса формирования покрытий сплавом Sn-Cu-Ag при различных режимах электролиза

Импульсный ток повышает катодную поляризацию, а на реверсированном токе наблюдается деполяризация катодного процесса и увеличение предельного тока. Олово в электролите является более электроотрицательным компонентом по сравнению с медью и серебром. При осаждении на импульсном токе амплитудное значение тока увеличивается в q (скважность) раз по сравнению со значением на постоянном токе, что способствует обогащению сплава оловом. При действии реверсированного тока вследствие преимущественного растворения олова при обратном импульсе увеличивается содержание легирующих компонентов в покрытии. Использование факторов, способствующих снижению катодной поляризации (перемешивание, ультразвук, реверсированный ток), снижает содержание олова в сплаве.

Фазовый состав покрытий тройным сплавом $Sn-Ag-Cu$ на постоянном токе характеризуется наличием фаз $Cu_{6,26}Sn_5+Sn+Ag_2O_2+\gamma-Ag_3Sn$, на импульсном токе - $Cu_{6,26}Sn_5+Sn+Ag_2O_2+Ag_3Sn+\alpha-(Cu, Sn)$, на реверсированном - $Cu_{6,26}Sn_5+Sn+Ag_2O_2+\gamma-Ag_3Sn+Ag$. Основное негативное воздействие на усталостные процессы, образование трещин и их распространение на межфазной границе финишное покрытие под пайку-припой оказывают пластинчатые интерметаллиды Ag_3Sn и $Cu_{6,26}Sn_5$ [4]. Для покрытий, сформированных на импульсном и реверсированном токах, характерно уменьшение интенсивности (содержания) этих фаз.

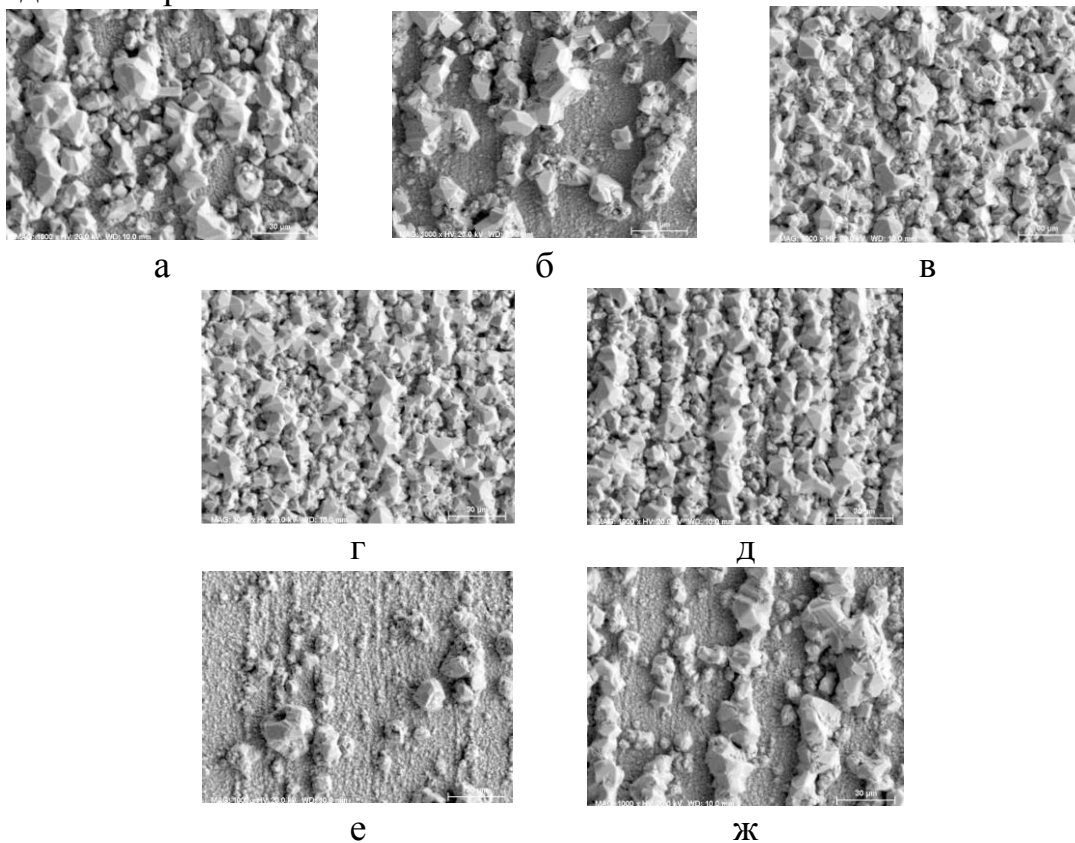
Полученные покрытия плотные, светло-серые. Условия электролиза (форма тока, перемешивание и ультразвуковое стимулирование) изменяют состав и структуру осадков (рисунок 2, таблица). Область катодных плотностей тока, при которых покрытия получают хорошего качества, составляет для постоянного тока – $0,5-1,0 \text{ А/дм}^2$, для импульсного тока ($f=10 \text{ Гц}$, $q=3,33$) – $2,5-3,0 \text{ А/дм}^2$, для реверсированного тока ($f=90,9 \text{ Гц}$, $\gamma=1,22$) – $0,8-2,5 \text{ А/дм}^2$.

Таблица 1 – Влияние условий электролиза на состав покрытий сплавом $Sn-Cu-Ag$ ($i_{cp}=0,5 \text{ А/дм}^2$)

Режим электролиза	постоянный ток			импульсный ток		реверсированный ток	
	без перемешивания	с перемешиванием	с УЗК	без перемешивания	с УЗК	с перемешиванием	с УЗК
Амплитудное значение тока, А	0,5			1,67		0,61	

Содержание компонентов в сплаве, мас. %	Sn	87,87	75,95	82,50	91,56	88,01	67,20	77,88
	Cu	10,80	22,03	16,12	7,29	10,67	29,89	20,21
	Ag	1,33	2,03	1,37	1,14	1,32	2,90	2,00

Результаты исследований позволили установить возможность, изменяя параметры нестационарных токов и применяя ультразвуковые колебания, регулировать состав и структуру паяемых бессвинцовых покрытий сплавом *Sn-Cu-Ag*, удовлетворяющих современным требованиям к системам металлизации в радиоэлектронике.



а-в– постоянный ток, $i_k = 0,5 \text{ A/дм}^2$; **г, д–** импульсный ток, $i_{cp} = 0,5 \text{ A/дм}^2$, $q = 3,33$, $f = 10 \text{ Гц}$; **е, ж –** реверсированный ток, $i_{cp} = 0,5 \text{ A/дм}^2$, $\gamma = 1,22$, $f = 90,91 \text{ Гц}$

Рисунок 2 – Структура покрытий сплавом *Sn-Cu-Ag*, полученных без перемешивания электролита (а, е), при перемешивании (б, г) и при воздействии ультразвука с интенсивностью $I = 0,75 \text{ Вт/см}^2$ (в, д, ж)

ЛИТЕРАТУРА

1. 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 научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». – Минск: БГТУ, 2016. – С. 245-248.
2. Кузьмар, И.И. Особенности формирования паяемых и стабильных при хранении покрытий сплавами на основе олова / Кузьмар И.И., Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Василец В.К., Гиро А.М., Гульпа Д.Ю. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018. – т. 18. – № 2. – С. 501-504.
3. Василец В.К. Влияние режимов нестационарного электролиза на кинетические закономерности осаждения сплава олово-висмут / Василец В.К., Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И. // «Известия Национальной академии наук Беларуси, Серия физико-технических наук». – 2016. – № 2. – С. 11–16.
4. Lead-Free Soldering in Electronics /Ed. by K.Suganuma. – N.Y.: Marcel Dekker, 2004.

УДК 621.78; 621.785.5 + 539.16/.17

А.М.Кузей, д-р техн. наук,
В.А.Филимонов, канд. хим. наук,
А.В. Францкевич

Физико-технический институт НАН Беларуси, г. Минск

ОСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ХРОМ-ВОЛЬФРАМ-УГЛЕРОД ИЗ АПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

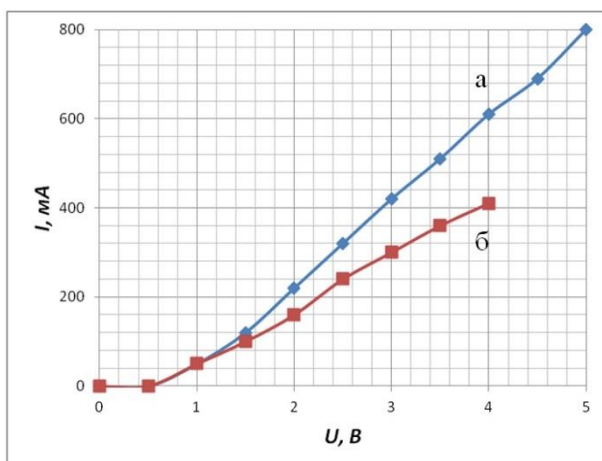


Рис. 1. ВАХ системы Ni || NiCl₂ – CrCl₃ – Na₂WO₄ – ГЛ – ДМФА || Ni. Температура электролита 340 К. Концентрация CrCl₃ в электролите, мас. %: а – 6; б – 3

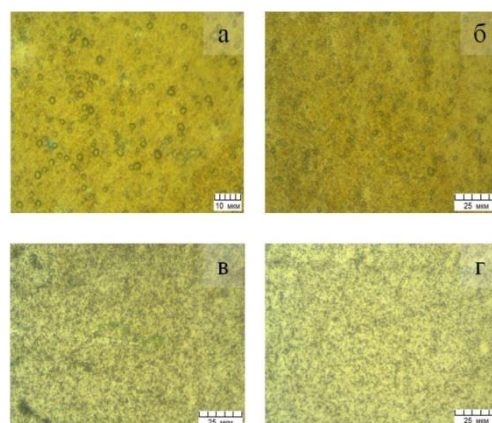


Рис. 2. Морфология поверхности покрытий системы никель-хром-вольфрам, осажденных из электролита на основе глицерина. Плотность тока, мА/см²: а, б – 35; в, г – 20. Содержание ДМФА в электролите, мас. %: а, в – 0; б, г – 10

Эксплуатационные и физико-механические характеристики широко применяемых в процессе механической обработки сплавов систем Co-WC, Co-Ni-WC, Fe-W-Cr-C обеспечиваются высоким содержанием дисперсных частиц твердых фаз (WC). Эти фазы формируются либо при их искусственном введении в жидкую фазу (расплав), либо выделяются при кристаллизации расплава с высоким содержанием легирующих элементов. Представляет интерес получение таких сплавов в форме покрытий.

В работе методами сканирующей электронной микроскопии, металлографии, рентгенофлуоресцентного анализа изучена структура электрохимических сплавов системы Ni-Cr-W-C. Покрытия осаждали из неводного электролита на основе системы глицерин (ГЛ) – диметилформамид (ДМФА) – хлорид никеля NiCl_2 . Содержание в электролите основных компонентов составляло (мас. %): ДМФА – 10, хлорида никеля – 10. В качестве источника ионов хрома использовали хлорид хрома (III) CrCl_3 , вольфрама – вольфрамат натрия Na_2WO_4 . Содержание CrCl_3 варьировали от 3 до 6 мас. %, Na_2WO_4 – от 4 до 8 мас. %. Температура электролита составляла 380 К. Вольтамперные характеристики (ВАХ) практически линейны, лишь при концентрации CrCl_3 6 мас. % заметна слабая пассивация анода (рис. 1).

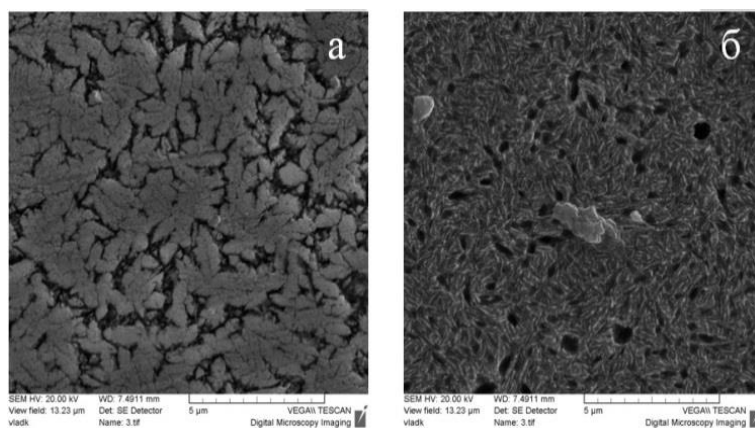


Рис. 3. Микроструктура электрохимических покрытий системы никель-хром-вольфрам.
Плотность тока, mA/cm^2 : а – 35; б – 15

Покрытия системы никель-хром-вольфрам имеют развитый дендритный микрорельеф поверхности. Морфология поверхности представляет собой округлые частицы размерами 2-5 мкм, расположенные на фоне дендритов меньших (0,5-1 мкм) размеров. количество округлых частиц, расположенных на

Микроструктура покрытий системы никель-хром-вольфрам, так же как и морфология поверхности, определяется плотностью тока. В области плотностей тока 25-35 мА/см² осаждаются покрытия, микроструктура которых представляет собой агломераты дендритов, между которыми расположены меньшие (0,1-0,5 мкм) дендриты и частицы углерода (рис. 3). В области плотностей тока 15-20 мА/см² формируются покрытия, микроструктура которых представляет собой матрицу из игольчатых частиц, на фоне которой расположены округлые частицы иной фазы (рис. 3). Составы структурных элементов отличаются по содержанию в них вольфрама (табл.; рис. 4). Содержание углерода достигает, по данным рентгенофлуоресцентного анализа, 2,2 мас. %.

Увеличение плотности тока с 8 мА/см² до 15 мА/см² приводит к увеличению микротвердости покрытий с 3,1 до 6,3 ГПа. При увеличении плотности тока от 8 до 15 и 25 мА/см² размеры дендритов в покрытиях системы никель-хром-углерод не изменяются, увеличивается лишь количество частиц (пленок) углерода в покрытии (рисунок 3 б). Микротвердость покрытий системы никель-хром-углерод, осажденных в диапазоне плотностей тока 15-25 мА/см², при увеличении плотности тока возрастает с 6,3 до 7,8 ГПа. Увеличение

Табл. Элементный состав структурных элементов покрытия никель-хром-вольфрам. Плотность тока 20 мА/см²

Элемент	Cr	Ni	W	Итого
C ₁ , мас. %	1,59	93,76	4,65	100,00
C ₂ , мас. %	1,04	98,96		100,00
C ₃ , мас. %	3,87	94,81	1,32	100,00
C ₄ , мас. %	0,79	99,21		100,00

микротвердости покрытий системы никель-хром-углерод, осажденных в диапазоне более высоких плотностей тока (15-25 мА/см²), обусловлено меньшим влиянием выделяющегося углерода на микроструктуру покрытий. В диапазоне плотностей тока 15-25

мА/см² осаждаются микрокристаллические, с размером зерна (дендрита) 1-3 мкм, покрытия. углерод в покрытиях присутствует в форме ультрадисперсных и дисперсных частиц.

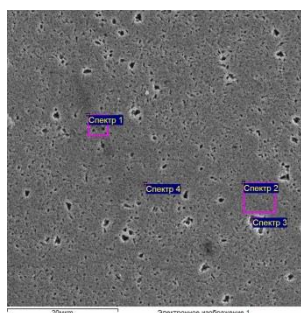


Рис. 4.
Микроструктура
электрохимических
покрытий системы
никель-хром-
вольфрам.
Плотность тока 20
мА/см²

Исследовано
влияние
состава
растворителя аprotонных
электролитов на основе
смесей глицерин – ДМФА
и режимов электролиза на
условия осаждения,
микроструктуру и физико-
механические
характеристики покрытий

никель-вольфрам-хром-углерод: из электролитов 1 группы осаждаются микрокристаллические (0,5–2,0 мкм) покрытия с микротвердостью 4,4–6,7 ГПа, а из электролитов 2 группы – крупнозернистые (3,0–5,0 мкм) покрытия с микротвердостью 3,2–4,8 ГПа.

Показано также, что при относительно низких температурах электролита (330–360 К) качественные покрытия образуются во всем диапазоне плотностей тока электролиза (0,5–15 А/дм²), а при относительно высоких (365–400 К) – при малых плотностях тока (0,5–6,0 А/дм²). Исследовано влияние формы введения легирующей добавки на процесс осаждения композиционных покрытий никель – углерод – хром. Показано, что при низких плотностях тока электролиза качественные покрытия образуются из растворов электролитов, содержащих в качестве легирующей хромсодержащей добавки хлорид трехвалентного хрома, а при высоких – из электролитов, в качестве добавки в которые введен хромат калия, содержащий шестивалентный хром в составе аниона.

Наблюдалась закономерность поведения композиционных покрытий Ni-Cr-C, осаждаемых из аprotонных электролитов, состоящая в формировании структур различной природы в зависимости от легирующего катиона и растворителя электролита, как показано выше. В соответствии с наблюдаемыми различиями структур, отличается поведение покрытий при умеренной термообработке (отжиге) – покрытия, осажденные из ДМФА, стареют при отжиге с выделением углерода в виде отдельных субструктур, тогда как покрытия, осажденные из глицерина, уже после осаждения имеют структуру, характерную для состаренных сплавов. Практическая значимость результата состоит в высокой термостойкости полученных покрытий, что дает возможность существенного увеличения микротвердости покрытий Ni-Cr-W-C после умеренного отжига (700 К в течение 1 час) до 9,1 ГПа.

По содержанию углерода, вольфрама, хрома электрохимическое покрытие Ni-Cr-W-C приближается к составу быстрорежущей стали марки Р6М5. Микроструктура покрытия, осажденного при плотности тока 15 мА/см^2 , имеет более однородное распределение ультрадисперсных фаз, чем в сплаве марки Р6М5. В отличие от указанного сплава, полученного металлургическим способом, в сплаве Ni-Cr-W-C, полученном электрохимическим путем, легирующие элементы (хром, вольфрам) присутствуют в «твердом растворе», что делает возможным при последующей термообработке формирование в никелевой матрице двойных карбидов хрома и вольфрама в ультрадисперсной форме. Увеличение микротвердости покрытия при термообработке свидетельствует о протекании процессов фазообразования и делает возможным получение покрытий с физико-механическими характеристиками, аналогичными таковым для высоколегированных сплавов железа.

УДК 541.124.128.67+ 544.653.3+546.59.824-31

Semyon Mazheika¹, student;
Hanna Maltanova², researcher;
Sergey Poznyak², leading researcher;
¹Belarusian State University, Minsk

²Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University

ELECTROCATALYTIC PERFORMANCE OF NANOSTRUCTURED AND COMPACT TITANIA FILMS MODIFIED BY GOLD NANOPARTICLES

Search of highly efficient non-platinum electrocatalysts for oxygen electroreduction reaction (ORR) is crucial issue to expand practical application of fuel cells. In general, Au is regarded as a poor catalyst for ORR. However, supported gold nanoparticles (Au NPs) exhibit higher electrocatalytic activity in comparison with bulk gold [1]. The activity of Au NPs is also very sensitive to their morphology, preferential crystal orientation, surface pretreatment, deposition method, etc [2, 3]. The main goal of the present work is to study the effect of Au NPs loading on the efficiency of Au decorated titania nanostructured and compact films for ORR in an alkaline medium.

Before preparation of titania films, Ti sheets (99.6%) were polished mechanically and then chemically. Thermal TiO₂ films (tTiO₂) were obtained by annealing of the Ti sheets at 450 °C for 1 h. Nanostructured TiO₂ films (nTiO₂) were produced by two-steps anodization of Ti in

ethylene glycol electrolyte containing 0.75 wt.% NH_4F and 2 vol.% H_2O followed by annealing of the samples at 450 °C for oxide crystallization.

Colloidal Au NPs with an average diameter of 5 nm were fabricated via method described in [3]. To study the influence of Au NPs loading on the activity of Au- TiO_2 systems in ORR, different amount of Au NPs ($0.75 \div 6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) was deposited from sol onto the TiO_2 electrodes. Electrocatalytic activity of Au modified TiO_2 electrodes toward ORR was examined by cyclic voltammetry (CV) using an Autolab potentiostat in a 0.1 M KOH solution saturated with oxygen.

The annealed n TiO_2 samples have well-aligned nanotubular structure with a relatively narrow distribution of the inner diameter ($60 \pm 5 \text{ nm}$) and the wall thickness ($12 \pm 2 \text{ nm}$) of vertical nanotubes having a length of $10 \pm 1 \mu\text{m}$. The t TiO_2 films obtained via thermal oxidation of Ti have compact polycrystalline structure and a thickness of 50 nm. After deposition on the n TiO_2 electrodes, Au NPs were found both inside nanotubes and on the surface of the titania layers.

Oxygen electroreduction at the bare titania electrodes demonstrates an irreversible cathodic wave at $E < -0.7 \text{ V}$ for t TiO_2 and at $E < -0.6 \text{ V}$ for n TiO_2 . (Fig. 1). Deposition of Au NPs onto these electrodes leads to the shift of position of the cathodic wave to positive direction. Characteristically this shift depends on the surface concentration of deposited Au nanoparticles. In case of the Au modified t TiO_2 electrodes, an increase of the amount of Au NPs from 0.75 to $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ reduced the overvoltage of ORR by 0.1 V at a current density of $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig. 1a). Somewhat different behavior was observed for n TiO_2 electrodes. Decreasing the ORR overvoltage with an increase of the deposited Au NPs from 0.75 to $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ was significantly larger, and even an additional Au-catalyzed wave was developed starting from $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (Fig. 1b). Further increase of the amount of deposited Au NPs up to $6 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ did not lead to any changes of the behavior of Au-modified n TiO_2 electrodes. The observed behavior of the Au-modified titania electrodes can be rationalized by peculiarities of the electron transport through Schottky barrier formed at the Au NPs – TiO_2 interface.

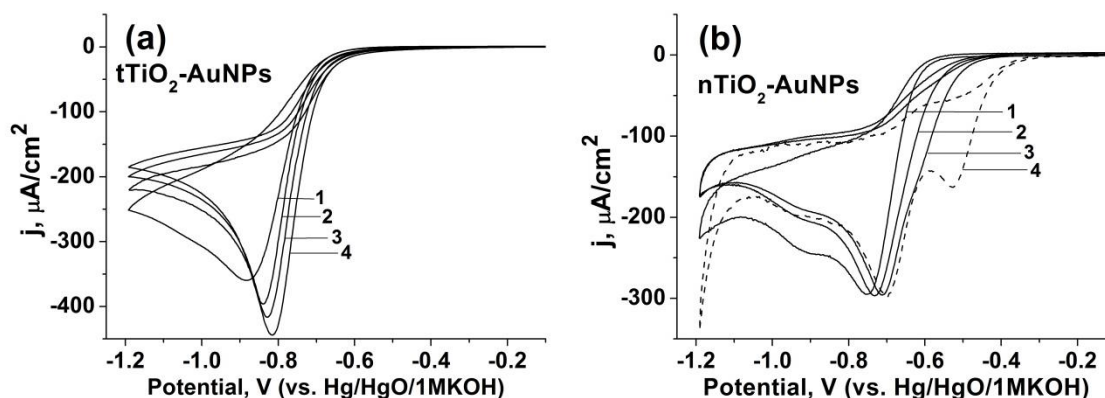


Figure 1 – CVA curves of ORR on $t\text{TiO}_2$ (a) and $n\text{TiO}_2$ (b) before and after modification by 5 nm-Au NPs (1 – bare TiO_2 ; 2 – TiO_2 -0.75 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{Au}$; 3 – TiO_2 -1.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{Au}$; 4 – TiO_2 - 3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{Au}$)

REFERENCES

1. Chen W., Chen S. Oxygen Electroreduction Catalyzed by Gold Nanoclusters: Strong Core Size Effects // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2009. Vol. 48. – P. 4386–4389.
2. Adžić R.R., Marković N.M., Vešović V.B. Structural effect in electrocatalysis: oxygen reduction on the Au(100) single crystal electrode // *J. Electroanal. Chem.* – 1984. Vol.165. – P. 105–120.
3. Maltanova H., Poznyak S., Strykevich M., Ivanovskaya M. Electrocatalytic activity of Au nanoparticles onto TiO_2 nanotubular layers in oxygen electroreduction reaction: size and support effects // *Electrochim. Acta.* – 2016. Vol. 222. – P. 1013–1020.

А.Л. Козловский^{1,2}, Е.Е. Шумская³, Е.Ю. Канюков⁴

¹ Казахско-Российский международный университет, Актобе,

² Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы,

³ ГО НПЦ по материаловедению, Минск,

⁴ ГНУ Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

ИЗМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНОТРУБОК ПЕРМАЛЛОЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ДЛИНЫ

Существует ряд методов синтеза металлических нанотрубок (НТ), включая электрохимическое осаждение [1], электронно-лучевую литографию [2], химическое осаждение из паровой фазы [3], импульсное лазерное осаждение [4] и некоторые другие методы [5–7]. Метод электрохимического осаждения подходит для синтеза металлических наноструктур, поскольку он позволяет манипулировать физическими и химическими свойствами

наноструктур с высокой степенью контроля процесса [1, 8, 9] путем изменения состава электролита, потенциала и времени осаждения, а также параметров шаблона. Выбор этого метода дает возможность получать НТ с заданной длиной и предсказуемой структурой. Следовательно, такой способ обеспечивает хорошую степень контроля магнитных свойств наноструктур. Проведено большое количество исследований, демонстрирующих способность адаптировать форму и структуру наноматериалов путем выбора параметров матриц и условий осаждения, однако нет данных о том, как микроструктура и магнитные свойства зависят от длины нанотрубок. Чтобы устранить этот пробел, в работе проводится комплексное исследование корреляции между структурными и магнитными свойствами НТ FeNi различной длины, сформированных в порах ПЭТ-мембран методом матричного синтеза.

В качестве шаблонов для FeNi НТ использовались ионно-трековые мембраны ПЭТФ с диаметром пор 380 ± 10 нм и поверхностной плотностью $4 \cdot 10^7$ пор/см². Формирования пор и оценка их параметров описаны в другом месте [10, 11]. Электрохимическое осаждение внутри пор матрицы проводилось в потенциостатическом режиме при напряжении 1,75 В от электролита: $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (10 г / л), $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (110 г / л), H_3BO_3 (45 г / л) и $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (1,5 г / л). Процесс электроосаждения контролировали хроноамперометрическим методом с помощью Agilent 34410.

Структурные характеристики были выполнены с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Hitachi TM3030), энергодисперсионного анализа (ЭДА, Bruker XFlash MIN SVE) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Толщину стенки НТ определяли методами газопроницаемости (Sartocheck® 3 Plus 16290). Рентгеноструктурный анализ (РЭМ, D8 ADVANCE ECO) проводили с использованием Cu Ka ($\lambda = 1,54060$ Å). Для идентификации кристаллических фаз и изучения кристаллической структуры, используется программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v. 4.2 и международная база данных ICDD PDF-2. Петли магнитного гистерезиса НТ FeNi измеряли при комнатной температуре ($T = 300$ К) с помощью магнитометра с вибрирующим образцом (ВМ, «Cryogenic LTD») в магнитных полях ± 20 кЭ с направлением параллельно и перпендикулярно относительно оси НЦ.

НТ FeNi, состоящие из 20% железа и 80% никеля диаметром 380 нм, толщиной стенки 110 нм, длиной 3 мкм, 6 мкм, 9 мкм, 12 мкм и с «крышечками» в верхней части НТ, были получены методом шаблонного синтеза в порах ПЭТФ мембраны (рисунок).

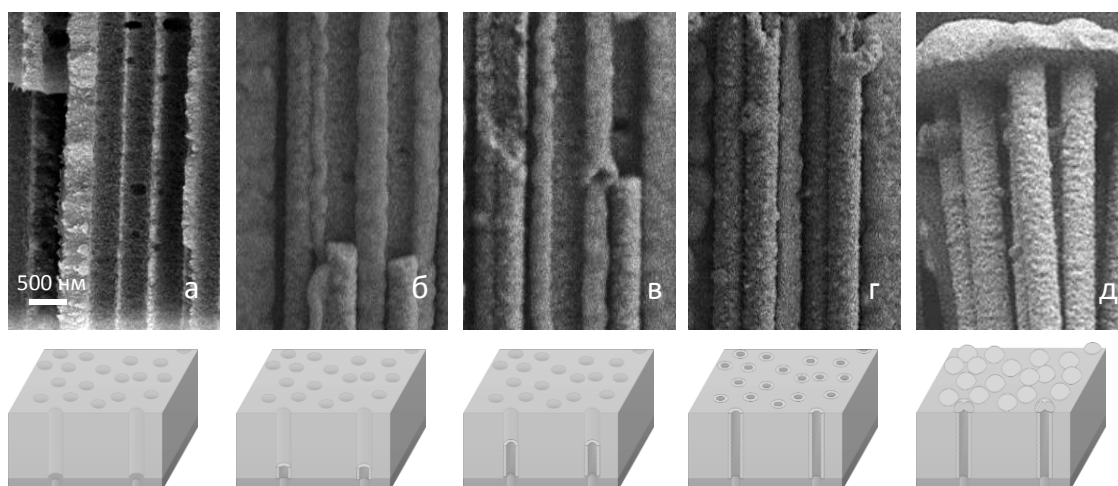


Рисунок 1 – СЭМ-изображения массивов нанотрубок FeNi после растворения ПЭТФ-мембран, соответствующих разным длинам: 3 мкм (а), 6 мкм (б), 9 мкм (в), 12 мкм (г), а также после шапки формирования (д)

Показано, что при увеличении длины НТ приводит увеличение степени кристалличности, а также к уменьшению параметра решетки и микродеформации структуры. Произошёл переход от зернистой структуры с большим количеством дефектов в коротких коротких НТ к поликристаллической малодефектной структуре в длинных. Неравномерный рост НТ приводил к образованию «шапочек» над отдельными наноструктурами, достигшими поверхности шаблона раньше других. Формирование «шапочек» сопровождалось новыми направлениями роста с двойникованием кристаллитов и развитием новых граней.

На основе анализа магнитных характеристик НТ FeNi (таблица) было продемонстрировано и объяснено наличие магнитной анизотропии со сложной зависимостью от длины в результате изменения аспектного отношения и неоднородности их структурных характеристик по длине. Значения основных магнитных параметров НТ FeNi различной длины определялись комбинированным эффектом магнитокристаллической анизотропии, упругих напряжений в структуре НТ и анизотропии формы.

Таблица – Параметры петель гистерезиса нанотрубок FeNi при двух разных ориентациях магнитного поля при разных длинах нанотрубок. H_c - коэрцитивность, M_r - остаточная намагниченность, а M_s - намагниченность насыщения

Длина	Параллельно оси НТ		Перпендикулярно оси НТ	
мкм	H_c , Oe	M_r/M_s	H_c , Oe	M_r/M_s
3	18	0,02	110	0,122
6	10	0,041	120	0,145
9	17	0,015	150	0,333
12	17	0,022	95	0,0945
Шапочки	12	0,013	80	0,085

Для малых длин НТ имеют небольшую степень кристалличности, высокую дефектность и малое соотношение сторон, что определяет низкую общую магнитную анизотропию. Рост НТ сопровождается увеличением степени кристалличности, а также снижением структурной дефектности, что приводит к увеличению магнитной анизотропии, которая увеличивается до длин НТ. Последующее уменьшение магнитной анизотропии связано с существенным уменьшением анизотропии формы. Дальнейшее осаждение металла приводит только к увеличению числа «шапочек» и, соответственно, к уменьшению общей магнитной анизотропии.

Таким образом, основной вывод исследования можно сформулировать как определение ограничений метода матричного синтеза для формирования наноструктур с заданной длиной и предсказуемыми структурными и магнитными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Towards smooth and pure iron nanowires grown by electrodeposition in self-organized alumina membranes / V. Haehnel et al. // Acta Mater. – 2010. – Vol. 58, № 7. – P. 2330–2337.
2. Fabrication and magnetic properties of arrays of amorphous and polycrystalline ferromagnetic nanowires obtained by electron beam lithography / J. I. Martín et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – Vol. 249, № 1–2. – P. 156–162.
3. Studies on Surface Facets and Chemical Composition of Vapor Grown One-Dimensional Magnetite Nanostructures / S. Barth et al. // Cryst. Growth Des. – 2009. – Vol. 9, № 2. – P. 1077–1081.
4. PLD-assisted VLS growth of aligned ferrite nanorods, nanowires, and nanobelts-synthesis, and properties / J. R. Morber et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110, № 43. – P. 21672–21679.

5. Solvothermal synthesis and magneto-optical properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ hierarchical microspheres / Z. Liu et al. // J. Magn. Magn. Mater. – 2011. – Vol. 323, № 7. – P. 1022–1026.
6. Metal nanotubes prepared by a sol–gel method followed by a hydrogen reduction procedure / Z. Hua et al. // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17, № 20. – P. 5106–5110.
7. Magnetic interaction in FeCo alloy nanotube array / D. Zhou et al. // J. Magn. – 2011. – Vol. 16, № 4. – P. 413–416.
8. Magnetic properties of Co nanopillar arrays prepared from alumina templates. / L. G. Vivas et al. // Nanotechnology. – 2013. – Vol. 24, № 10. – P. 105703.
9. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach / C. R. Martin // Science (80-.). – 1994. – Vol. 266, № December. – P. 1961–1966.
10. Characterization of Pet Track Membrane Parameters, in *NANO 2016: Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications*, P. 79–91.
11. Evolution of the polyethylene terephthalate track membranes parameters at the etching process / E. Y. Kaniukov et al. // J. Contemp. Phys. (Armenian Acad. Sci. – 2017. – Vol. 52, № 2. – P. 155–160.

УДК 546.282.3:546.824–31:547.89

А. Н. Мурашкевич¹, Е. К. Юхно¹,
О. А. Алисиенок¹, О. В. Федорова²
¹БГТУ, Минск,

¹Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург

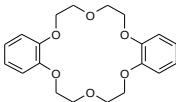
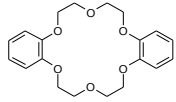
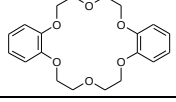
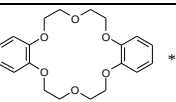
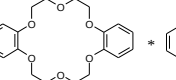
СИНТЕЗ И ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВНА ОСНОВЕ $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЭНДОРЕЦЕПТОРАМИ

Ранее нами показана возможность увеличения сорбционной емкости и селективности краун-эфиров (КЭ) при сорбции катионов металлов из кислых растворов путем иммобилизации КЭ в композит $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ в процессе золь-гель синтеза [1]. Установлена также эффективность формирования отпечатка катиона стронция в адсорбенте на этапе золь-гель-синтеза при использовании функционализированного КЭ, позволяющая увеличить адсорбцию

соответствующего катиона на 20% [2].

Целью настоящей работы является синтез и термоаналитическое исследование органо-минеральных композитов, где носителем макроциклического эндорецептора являлся композит $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2(\text{NH})$ с развитой удельной поверхностью ($463 \text{ м}^2/\text{г}$) и значительной пористостью ($0,36 \text{ см}^3/\text{г}$). Использовали комплексы краун-эфира с хлоридами РЗЭ (Eu, Sm, La) или аминокислотами (L-пролином и L-фенилаланином).

Таблица 1– Органо-минеральные композиты

№ п/п	КЭ	Шифр КЭ	$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	НН : КЭ	Промывка
1		Res-459	1:1	1:0,33	нет
2		Res-459	1:1	1:0,33	да
3		Res-467	1:1	1:0,33	нет
4		Res-467	1:1	1:0,33	да
5		Res-468	1:1	1:0,33	нет
6		Res-468	1:1	1:0,33	да
7		Res-471	1:1	9:1	нет
8		Res-472	1:1	9:1	нет
9		Res-471	9:1	1:0,4	да
10		Res-471	9:1	1:0,4	нет
11		Res-472	9:1	1:0,4	да
12		Res-472	9:1	1:0,4	нет

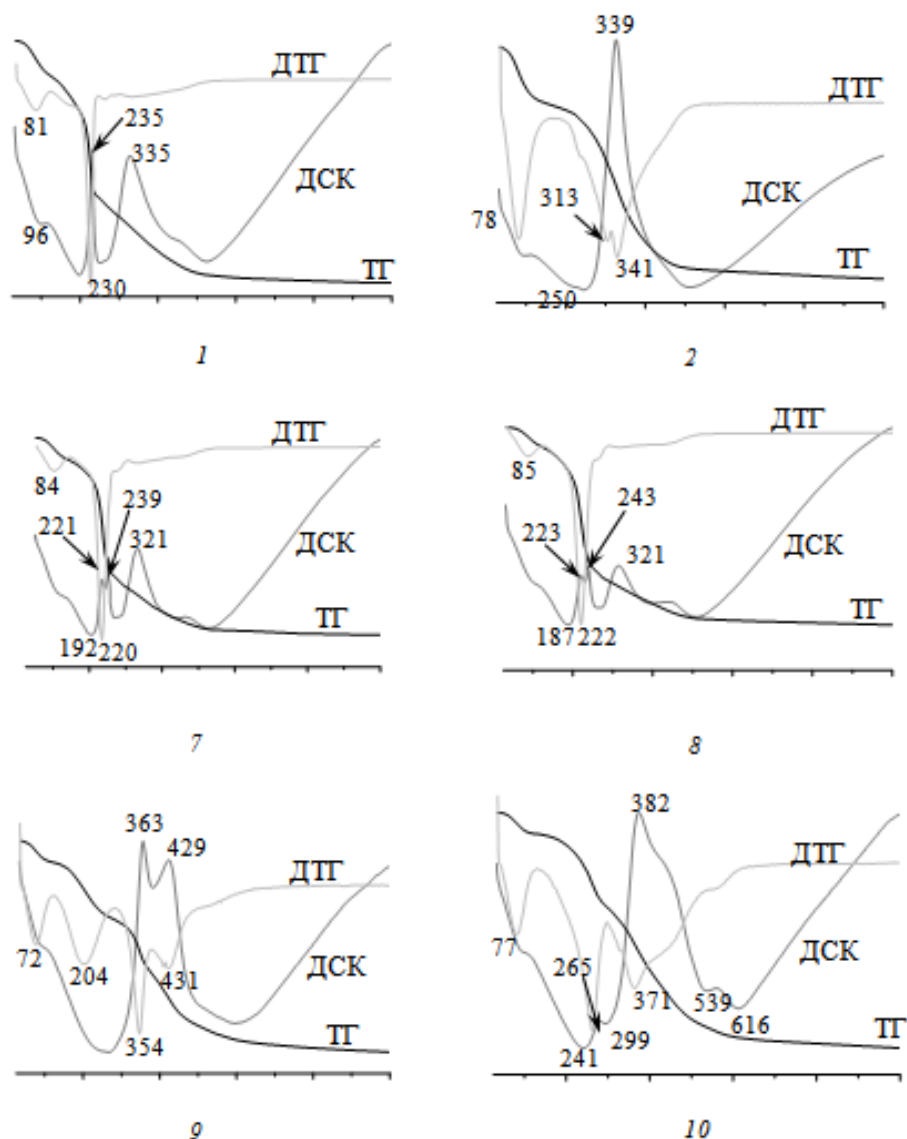


Рисунок 1 – Дериwатогрaммыоргaно-минерaльных композитов, номера образцов в таблице 1

Композит $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$ /КЭ получали смешением золь оксидов кремния и титана и раствора КЭ в диметилформамиде (ДМФА) с последующей сушкой при температурах 110–150°C. Часть образца после смешения компонентов промывали водой для удаления хлоридов РЗЭ или аминокислот.

Предполагалось, что хлориды РЗЭ и аминокислоты, образующие комплекс с КЭ, будут удаляться частично или полностью в процессе промывки, создавая отпечаток на поверхности макроциклического эндорецептора, подготовленный таким образом к участию в процессе сорбции соответствующего катиона металла или аминокислоты.

Таблица 2 – Результаты обработки ТА-кривых композитов SiO₂–TiO₂, содержащих функционализированные краун-эфиры

Образец			SiO ₂ –TiO ₂ +RES 459 (без отмывки)	SiO ₂ –TiO ₂ +RES 459 (отмытый)	SiO ₂ –TiO ₂ +RES471 (безотмывки)
Рисунок			1	2	7
Удаляемое из композита вещество	ФАВ	Δt, °C	27,6–119,7	27,9–169,7	27,58 – 128,36
		Δm, %	5,32	6,65	3,908
	ДМФА+H ₂ O	Δt, °C	119,7–249,9	169,7–326,0	128,36 – 275,27
		Δm, %	20,79	8,49	23,892
	КЭ	Δt, °C	249,9–530,4	326,0–549,7	275,27 – 530,47
		Δm, %	13,27	11,639	8,961
	ХСВ	Δt, °C	530,4–999,1	549,7–999,2	530,47 – 999,10
		Δm, %	1,36	1,11	1,148
ΣΔm, %			40,74	27,90	37,911
Образец			SiO ₂ –TiO ₂ +RES 472(безотмывки)	SiO ₂ –TiO ₂ +RES 471 (отмытый)	SiO ₂ –TiO ₂ +RES 471 (безотмывки)
Рисунок			8	9	10
Удаляемое из композита вещество	ФАВ	Δt, °C	27,78 – 125,03	27,75– 123,30	28,14–128,4
		Δm, %	3,43	2,19	2,45
	ДМФА+H ₂ O	Δt, °C	125,03 – 275,14	123,30– 290,33	128,4–302,82
		Δm, %	25,232	7,42	10,43
	КЭ	Δt, °C	275,14 – 530,40	290,33– 388,04	302,82– 455,69
		Δm, %	8,287	6,89	12,92
		Δt, °C		388,04– 650,35	455,69– 643,48
		Δm, %		8,74	5,82
	ХСВ	Δt, °C	530,40 – 989,80	650,35– 998,23	643,48– 998,46
		Δm, %	1,133	1,18	1,27
ΣΔm, %			38,100	27,0	32,90

Характер дериватограмм образцов 1–6 оказался похожим, поэтому на рисунке 1 приведены дериватограммы только образцов 1–2.

Как видно в таблице 2, весь диапазон фазовых превращений

образцов 1,2, сопровождаемых потерей масс, можно разделить на 4 периода: удаление физически сорбированной воды в интервале температур 27–169°C, при этом потери масс составили 5,32–6,65 %. Экзотермический эффект с максимумом при 235°C соответствует разрушению комплекса ДМФА–вода–КЭ и последующей термической деструкции ДМФА. Удаление воды и ДМФА из комплекса происходит одновременно с его разложением, что может свидетельствовать о расположении воды и ДМФА внутри молекулярной полости КЭ.

Экзотермический эффект с максимумом 335–339°C обусловлен процессом термической деструкции КЭ. После промывки, сопровождаемой разрушением комплекса КЭ с хлоридом РЗЭ, наблюдаются два типа связанных оксидом SiO₂–TiO₂ молекул ДБ-18-К-6, прочность удерживания которых в композите различна: слабосвязанные молекулы удаляются при 312–314°C, а прочносвязанные – при 341–344°C. Дегидратация оставшегося неорганического носителя сопровождается небольшой потерей массы образцов 1,1–1,4 %.

Для образцов 7 и 8, в которых КЭ функционализирован аминокислотами, в области 220–230°C наблюдаются два экзотермических эффекта, связанных с процессами превращения ДМФА и, возможно, аминокислот. Удаление КЭ в данном случае происходит в более широком температурном интервале 275–530°C, потери масс, связанные с удалением химически связанной воды, также не велики.

При более высоком содержании диоксида кремния в неорганическом носителе и более высоком содержании функционализированного аминокислотой КЭ (образцы 9,10) последовательность термических превращений аналогична предыдущим образцам 7,8. Однако после промывки в высушенном образце 10 наблюдаются два эндотермических эффекта с максимумами 539°C и 616°C, менее четко выраженные на дериватограмме отмытого образца. Характер процессов, обуславливающих эти эффекты, пока не совсем понятен. Следует отметить, что в образце 9 после промывки органо-минерального композита водой также прослеживается присутствие молекул КЭ, различающихся прочностью связи с неорганическим носителем, что обуславливает разные температуры деструкции КЭ с максимумами при 363 и 429°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 18-53-00026-Бел_а), Белорусского фонда фундаментальных исследований (Грант № X18P-032).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Murashkevich, O. A. Alisienok, I. M. Zharskiy, M. S. Novitskaya, O. V. Fedorova, A. I. Maximovskikh Titania sols as precursors in sol-gel technologies of composite materials for photocatalysis, electrorheology, sorption // Journal of Sol-Gel Science and Technology DOI10.1007/s10971-019-04981-w

2. А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, А. И. Максимовских, О. В. Федорова Синтез и термоаналитическое исследование композитов на основе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, модифицированных макроциклическими эндорецепторами// Неорган. матер., 2016, том 52, № 3, С. 1–8

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/.32

Л. А. Башкиров, И. А. Великанова,
Г. П. Дудчик, А. А. Глинская
Белорусский государственный технологический университет

СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОМАГНЕТИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА

В данной работе представлены результаты исследований условий синтеза твердых растворов сегнетомангнетиков (СМ), или, что то же самое, мультиферроиков (МФ) на основе феррита висмута BiFeO_3 и изучения их свойств, которые проведены на кафедре физической и коллоидной химии (в настоящее время – кафедра физической, коллоидной и аналитической химии) Белорусского государственного технологического университета. Работа выполнялась в рамках научного направления кафедры по изучению физических свойств магнитных, сегнетомангнитных и полупроводниковых наноструктурных пленочных материалов и разработке на их основе перспективных устройств для электронной и микроэлектронной техники.

Феррит висмута BiFeO_3 , принадлежащий к группе сложных оксидных однофазных систем со структурой типа перовскита, считается наиболее перспективным МФ, поскольку это одно из немногих соединений, в которых сочетание электрического и магнитного упорядочения наблюдается при рекордно высоких температурах [1]. При комнатных температурах в тонких (толщиной от десятков до сотен нм) пленках феррита висмута зафиксированы значения магнитоэлектрического эффекта, которые на порядки превышают величины, измеренные при комнатных температурах в

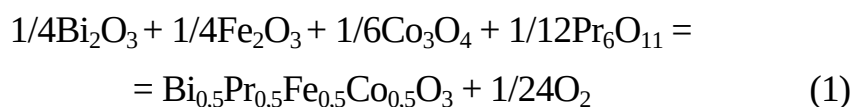
других МФ [2]. Однако исследование феррита висмута с целью установления оптимальных условий его синтеза и разработки на его основе материалов с требуемыми электромагнитными характеристиками оказалось связанным с целым рядом проблем, которые до настоящего времени не получили своего полного разрешения.

Одна из основных проблем связана с очень узким температурным интервалом существования BiFeO_3 и его термодинамической неустойчивостью. Твердофазный синтез этого соединения из оксидов висмута и железа сопровождается образованием двух сопутствующих фаз – антиферромагнитного муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитного силленита $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Эти соединения также плавятся с разложением, но, в отличие от самого феррита висмута с узким интервалом его существования, концентрационные интервалы их кристаллизации весьма широки, что препятствует синтезу целевого продукта, свободного от примесей. Другая проблема заключается в том, что МЭ-эффект наблюдается только у пленочных образцов BiFeO_3 . По причинам, которые обусловлены пространственно-структурными особенностями кристаллической решетки BiFeO_3 и подробно обсуждены в работе [3], до сих пор не удалось наблюдать МЭ-эффект у объемных образцов BiFeO_3 .

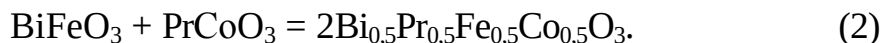
Многочисленные исследования феррита висмута показали, что перспективным способом решения перечисленных выше проблем является получение твердых растворов на основе феррита висмута путем изовалентного замещения части катионов Bi^{3+} в феррите висмута BiFeO_3 катионами редкоземельных элементов.

В нашей работе исследовалась возможность синтеза новых МФ на основе феррита висмута BiFeO_3 именно в этом направлении – изучались условия получения твердых растворов состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$, где Ln – атом редкоземельного элемента (La и Pr), а также твердых растворов, в которых одновременно часть ионов железа замещалась на атомы других металлов, например, на атомы кобальта. Идея стабилизации феррита висмута в условиях его синтеза путем частичного замещения ионов Bi^{3+} ионами редкоземельных элементов и ионов Fe^{3+} ионами кобальта реализовывалась различными способами.

Исследованы возможности твердофазного синтеза твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ непосредственно из оксидов соответствующих металлов по реакции (1)



и из феррита висмута и кобальтита празеодима по реакции (2)



Методом рентгенофазового анализа было установлено [4], что получаемый при этом твердый раствор феррита загрязнен примесными фазами (3–5%).

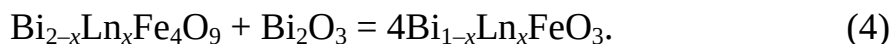
При синтезе незамещенного BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (силленита, в котором имеется 25-кратный избыток висмута по сравнению с железом), и оксида железа по реакции (3)



удалось снизить температуру отжига с 850°C до 800°C и уменьшить содержание примесей до 3% по сравнению с синтезом из оксидов [4].

Наиболее оптимальным оказался разработанный нами метод синтеза замещенного феррита висмута [5] путем твердофазного взаимодействия твердых растворов на основе муллита $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ состава

$\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}; x = 0,2; 0,4$) и оксида висмута Bi_2O_3 по реакции (4):



Соответствующие прекурсоры на основе муллита синтезировались предварительно из оксидов висмута Bi_2O_3 , лантана La_2O_3 , празеодима Pr_6O_{11} и железа Fe_2O_3 высокой степени чистоты (квалификация «х.ч.») по методике, описанной в [5]. Идентификация предварительно синтезированных образцов прекурсоров и твердых растворов на основе феррита висмута BiFeO_3 проводилась путем рентгенофазового анализа. Установлены оптимальные температурные и временные режимы обжига, при которых синтезированные образцы были однофазными и не содержали примесных фаз – антиферромагнитной $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и парамагнитной $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$. Поликристаллические образцы замещенных ферритов висмута составов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ имели кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита.

Таблица 1 – Параметры a , α и объем V элементарной ячейки для замещенных ферритов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ и незамещенного феррита BiFeO_3 [6]

Температурно-временной режим обжига образцов	a , Å	α , град	V , Å ³	Температурно-временной режим обжига образцов	a , Å	α , град	V , Å ³
$\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$				$\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$			
$T = 830^\circ\text{C}$, 30 мин	3,969(6)	89,442	62,545	$T = 30^\circ\text{C}$, 30 мин	3,952(8)	89,42	61,75
$T = 900^\circ\text{C}$, 30 мин	3,967(0)	89,523	62,425	$T = 830^\circ\text{C}$, 4 ч	3,951(4)	89,41	61,68
$T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч	3,960(5)	89,607	62,12	$T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч	3,949(5)	89,45	61,60
$\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$				BiFeO_3			
$T = 900^\circ\text{C}$, 4 ч	3,965(8)	89,520	62,364	BiFeO_3 [7]	3,962(2)	89,43	62,19

Параметры элементарных ячеек синтезированных твердых растворов представлены в таблице, они оказались близки по величине к параметрам элементарной ячейки базового феррита висмута BiFeO_3 [6].

Проведены электронно-микроскопические исследования синтезированных твердых растворов $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$. Исследованы ИК-спектры поглощения в зависимости от температуры и продолжительности обжига образцов. Измерена их электропроводность при температурах от 470 до 1090 К, установлено, что ее величина при увеличении температуры от 300 до 1100 К возрастает примерно на три порядка. Увеличение электропроводности с ростом температуры свидетельствует о том, что исследуемые твердые растворы являются полупроводниками p -типа.

В диапазонах температур, которые соответствуют линейным участкам зависимости $\ln\sigma$ от $1/T$, определена энергия активации электропроводности. Для твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ величина энергии активации электропроводности составила 0,92–1,1 эВ в интервале температур 700–1000 К и 0,15–0,33 эВ для интервала

температур 360–520 К, а для $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ соответственно 0,99–1,0 эВ (700–1000 К) и 0,09–0,13 эВ (360–520 К).

ЛИТЕРАТУРА

1. Макоед И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков / Брест: БрГУ, 2009. 181 с.
2. Wang J. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zhen // Science. 2003. Vol. 299. P. 1719–1722.
3. Звездин А.К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А. К. Звездин, А.П. Пятаков // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 4. С. 465–470.
4. Затюпо А.А. Синтез сегнетомагнетика BiFeO_3 из прекурсора $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ и оксида железа Fe_2O_3 / А. А. Затюпо, Л.А. Башкиров, Т.А. Шичкова, Г.Г. Эмелло // Труды БГТУ. 2014. № 3: Химия и технология неорганич. в-в. С. 44–46.
5. Башкиров Л.А. Синтез и структура твердых растворов $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$, полученных из прекурсоров $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$ и оксида Bi_2O_3 / Л. А. Башкиров, Г.П. Дудчик, А.А. Глинская, И.А. Великанова // Труды БГТУ. 2016. № 3 (185): Химия и технология неорганич. в-в. С. 93–99.
6. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card N 00-025-0090.

УДК 665.654+549.5+537.31/.32

Е.А. Чижова¹, доц., канд. хим. наук,
А.И. Клындюк¹, доц., канд. хим. наук,
С.В. Шевченко¹, ассист., канд. хим. наук,
А.В. Крищук¹, студ.,
И.В. Мацукевич², зав. лаб., канд. хим. наук
¹БГТУ, Минск
²ИОНХ НАН Беларуси, Минск

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОБАЛЬТИТА КАЛЬЦИЯ

Выделяющаяся в окружающую среду при работе промышленных предприятий и автотранспорта теплота может быть преобразована в электрическую энергию в термоэлектрических

генераторах (ТЭГ), функционирующих при высоких температурах. Для создания высокотемпературных ТЭГ необходимы материалы, характеризующиеся высокими значениями электропроводности (σ) и термо-ЭДС (S) и низкой теплопроводностью (λ), а также устойчивые на воздухе при повышенных температурах. Перспективной основой для новых высокотемпературных термоэлектриков является слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, поскольку его производные характеризуются высокими термоэлектрическими показателями и относительно низкой стоимостью [1]. Соединение $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является полупроводником p -типа, на воздухе оно устойчиво до температуры 1199 К, при которой распадается на фазу $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ и твердый раствор $(\text{Co},\text{Ca})\text{O}$, содержащий около 5 мол.% CaO [2]. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, а его структура образована чередующимися слоями $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ (структурный тип NaCl) и $[\text{CoO}_2]$ (структурный тип CdI_2). Слоистый кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ является несоразмерной фазой и его можно рассматривать как наноструктурированный материал. Известно, что функциональные (термоэлектрические) характеристики (фактор мощности $P = S^2 \cdot \sigma$ и показатель термоэлектрической добротности (параметр Иоффе) $Z = P/\lambda$ и $ZT = (P \cdot T)/\lambda$) керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ уступают традиционным термоэлектрикам, но могут быть улучшены за счет использования вместо традиционного твердофазного «растворных» низкотемпературных методов синтеза [3], при частичном замещении ионов кальция или кобальта, а также при использовании специальных методик спекания (спекание под давлением, в электрической дуге и т.д.).

Целью настоящей работы являлось повышение термоэлектрических характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ за счет получения более плотных образцов в условиях перитектоидного спекания, а также за счет создания в образцах химической и фазовой неоднородности. Для достижения поставленной цели керамическим методом из оксида кобальта (II, III) и карбоната кальция на воздухе при температуре 1073 К в течение 12 часов были синтезированы образцы $\text{Ca}_3\text{Co}_{4\pm x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0; 0,2$). Затем после промежуточного помола из порошка прессовали бруски, которые в дальнейшем подвергали отжигам в интервале температур 1163–1293 К (таблица) в различных средах (воздух, кислород, азот).

Перитектоидное спекание образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ проводили на воздухе при 1473 К (24 ч). Затем образцы подвергали окислительному

отжигу в режиме: 973 К (8 ч), 1173 К (36 ч) до восстановления структуры $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Величину кажущейся плотности ($\rho_{\text{эксп}}$) находили по размерам и массе образцов (для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ рентгенографическая плотность составляет $4,677 \text{ г/см}^3$ [4]). Электропроводность и термо-ЭДС материалов определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К. Перед измерениями электрических свойств на поверхности образцов формировали Ag-электроды путем вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 15 мин.

Все образцы, спеченные в атмосфере азота, были бледно-коричневого цвета. После высокотемпературных измерений электропроводности или термо-ЭДС данные образцы меняли бледно-коричневую окраску на черную. Это может быть объяснено доокислением кальциево-кобальтитной керамики, сопровождающимся изменением ее фазового состава.

Полученные материалы являлись полупроводниками ($d\sigma/dT > 0$) p -типа ($S > 0$), за исключением керамики составов $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9$ и $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$, отожженных в среде азота при температурах 920 К и 970 К соответственно, для которых зависимости $\sigma = f(T)$ были слабо убывающими. Как видно из таблицы, наибольшей электропроводностью при 1100 К характеризовалась керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($\sigma_{1100} = 82,61 \text{ См/см}$), полученная в условиях перитектоидного спекания, а также керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$, отожженная в среде азота при температуре 1193 К ($\sigma_{1100} = 83,75 \text{ См/см}$), что почти в два раза выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, спеченного на воздухе при 1193 К ($\sigma_{1100} = 44,81 \text{ См/см}$).

Значения фактора мощности и термо-ЭДС керамики увеличивались с ростом температуры для всех полученных образцов, при этом наибольшее значение коэффициента Зеебека при температуре 1100 К демонстрировала керамика $\text{Ca}_3\text{Co}_{4\pm x}\text{O}_{9+\delta}$ ($x = 0; 0,2$), отожженная в среде кислорода при 1243 К (таблица).

Наивысшие значения фактора мощности при 1100 К наблюдались для образцов состава $\text{Ca}_3\text{Co}_{3,8}\text{O}_9$, отожженных в кислороде при 1243 К ($P = 422,2 \text{ мкВт/(м} \cdot \text{К}^2)$), что в 3,5 раза выше, чем для $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, спеченного на воздухе при 1193 К). Заметно более высокие значения фактора мощности (по сравнению с базовым кобальтитом кальция, полученным традиционным способом) наблюдаются и для образцов $\text{Ca}_3\text{Co}_{4,2}\text{O}_9$, отожженных в атмосфере азота при температуре как выше, так и ниже температуры перитектоидного распада.

Таблица 1 – Значения кажущейся плотности, удельной электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и фактора мощности образцов керамики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, отожженных в различных режимах

Условия спекания		Номиналь- ный состав	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	P_{1100} , мкВт/(м·К ²)
Атмосфера	Темпера- тура, К					
Воздух	1473*	Ca ₃ Co ₄ O ₉	4,04	82,61	190,7	300,4
	1193	Ca ₃ Co ₄ O ₉	2,77	44,81	164,1	120,6
		Ca ₃ Co _{3,8} O ₉	2,87	29,44	170,0	85,13
		Ca ₃ Co _{4,2} O ₉	2,72	34,10	273,3	254,6
	1243	Ca ₃ Co ₄ O ₉	3,01	37,85	170,9	110,5
		Ca ₃ Co _{3,8} O ₉	3,20	32,57	136,6	60,8
		Ca ₃ Co _{4,2} O ₉	3,11	52,03	229,0	272,9
Азот	1163	Ca ₃ Co ₄ O ₉	2,63	37,27	219,3	179,2
	1193	Ca ₃ Co _{3,8} O ₉	2,76	34,47	287,9	285,6
		Ca ₃ Co _{4,2} O ₉	2,76	83,75	212,4	377,8
	1243	Ca ₃ Co ₄ O ₉	2,73	48,40	230,0	256,0
		Ca ₃ Co _{3,8} O ₉	2,95	17,33	229,2	91,10
		Ca ₃ Co _{4,2} O ₉	2,85	48,36	271,3	356,0
Кислород	1243	Ca ₃ Co ₄ O ₉	2,69	25,15	322,9	262,3
		Ca ₃ Co _{3,8} O ₉	2,73	31,59	365,5	422,2
		Ca ₃ Co _{4,2} O ₉	2,53	15,24	335,3	171,4
	1293	Ca ₃ Co ₄ O ₉	2,62	49,54	207,7	213,7
		Ca ₃ Co _{3,8} O ₉	2,73	19,15	312,2	186,7
		Ca ₃ Co _{4,2} O ₉	2,86	16,10	238,6	91,69
*— перитектоидное спекание с последующим окислительным отжигом						

Образец $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, спеченный в условиях перитектоидного распада также продемонстрировал рост фактора мощности в 2,5 раза, что связано со значительным (до 86% от рентгенографической) увеличением плотности образца, и, как следствие, ростом его электропроводности.

Ожидаемый рост плотности образцов происходит за счет высокой температуры спекания. Однако при нагревании выше 1199 К кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ подвергается перитектоидному распаду, а затем при температуре выше 1299 К происходит перитектоидный распад продукта первичного распада – фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [2]. Таким образом, керамика, спеченная при температуре 1473 К получается более плотной, но содержит значительное количество

низкопроводящих фаз [5]. Поэтому для восстановления фазы $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ образцы подвергаются длительному низкотемпературному окислительному отжигу [5].

Таким образом, достигнуто значительное улучшение термоэлектрических характеристик образцов кобальтита кальция за счет увеличения плотности (снижения пористости) керамики путем спекания образцов в условиях перитектоидного распада, а также при создании в образцах фазовой и химической неоднородности.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Материаловедение и технологии материалов» (задание 1.55).

ЛИТЕРАТУРА

1. Oxide Thermoelectrics // ed. by K. Koumoto, I. Terasaki, N. Murayama. – Research Signpost. Trivandrum, India, 2002. – 255 p.
2. Woermann, E. Phase equilibria in the system CaO –cobalt oxide in air / E. Woermann, A. Muan // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1970. – V. 32.– P. 1455–1459.
3. Matsukevich, I.V. Effect of the Preparation Method on the Structure and Properties of the Layered Calcium Cobaltate / Matsukevich I.V., Klyndyuk A.I. // Journal of Applied Chemistry.– 2013.– 1 (1).– P.73-84.
4. Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method / M.A. Madre [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc.– 2013.– V. 33, N 10.– P. 1747–1754.
5. Post-calcination, a novel method to synthesize cobalt oxide-based thermoelectric materials / M.-G. Kang [et al.] // Acta Materialia.– 2014.– V. 73.– P. 251–258.

О. С. Залыгина, доц., канд. техн. наук,
В. И. Чепрасова, мл. наун. сотр.,
О. Ю. Кузьменкова студ.
БГТУ, Минск

ОБ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

В настоящее время одной из проблем гальванического производства является образование отработанных технологических растворов, в частности, отработанных электролитов цинкования, которые характеризуются высокой концентрацией ионов Zn(II) .

На многих предприятиях производят совместную очистку отработанных электролитов и промывных сточных вод [1]. Это затрудняет работу очистных сооружений вследствие периодического повышения концентрации загрязняющих веществ либо требует значительного количества чистой воды для предварительного разбавления концентрированных отработанных электролитов. Часто на предприятиях сброс отработанных электролитов на очистные сооружения рассматривают как обезвреживание отходов. В таком случае предприятия должны быть зарегистрированы в Реестре объектов обезвреживания отходов. Однако в республике их зарегистрировано только семь, причем на них осуществляется обезвреживание собственных отходов. Кроме этого, с отработанными электролитами теряется значительное количество тяжелых металлов, которые являются ценным и дефицитным сырьем.

Существуют различные способы использования отработанных электролитов: извлечение металлов, получение катализаторов, пигментов, и др. (удобрения, препараты для защиты древесины от гниения). Одним из наиболее перспективных является осаждение ионов тяжелых металлов в виде труднорастворимых соединений, которые обладают хромофорными свойствами и могут использоваться в качестве пигментов. Получение пигментов из отходов является особенно актуальным для Республики Беларусь, поскольку производство пигментов в стране отсутствует и промышленность работает на пигментах, которые импортируются из Германии, Чехии, Китая и других стран.

В предыдущих исследованиях нами были установлены условия получения цинксодержащих пигментов из отработанных хлоридно-аммонийных электролитов цинкования различных белорусских предприятий [2, 3]. Для подтверждения возможности использования полученных материалов в качестве пигментов были определены их свойства, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства образцов, полученных из отработанных электролитов цинкования, отобранных на предприятиях, и цинксодержащих пигментов, производимых на мировом рынке

Свойства	Образец, полученный из ОЭЦ и высушенный при 80 °С	Образец, полученный из ОЭЦ и прокаленный при 505 °С	Пигмент фосфат цинка, ОАО «Кронакрил» (Россия), марка А
массовая доля соединений цинка в пересчете на ZnO, %	46–49	52–54	42–48
массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,1	0,1	0,5
белизна, %	95–98	95–98	96
остаток после просеивания на сите №0056, %, не более	0,02	0,05	0,5* ¹
рН водной суспензии	7,1–7,5	7,2–7,3	6,0–8,0
маслоемкость, г/100г	44–71	18–34	40
* ¹ – указан остаток после просеивания на сите №0045			

Свойства полученных образцов сравнивали со свойствами пигментов на основе фосфата цинка, производимых на мировом рынке, в том числе на ОАО «Кронакрил» (Россия). Полученные материалы по своим свойствам удовлетворяют требованиям, предъявляемым в настоящее время к белым цинксодержащим пигментам.

Однако остается открытым вопрос экономической целесообразности получения пигментов из отходов гальванического производства, которыми являются отработанные электролиты. Согласно расходным нормам, указанным в таблице 2, из 1 м³ отработанного электролита цинкования может быть получено порядка 80 кг цинксодержащего пигмента. Расходные нормы сырья и материалов для получения 1 кг цинксодержащего пигмента из отработанного электролита цинкования представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Расходные нормы сырья и материалов для переработки 1 м³ отработанного электролита цинкования

Наименование сырья и материалов	Норма расхода
фосфат натрия (Na ₃ PO ₄), кг	88,1
кислота соляная (36% HCl), дм ³	32,4
вода, м ³	2,96

Таблица 3 – Расходные нормы сырья и материалов для получения 1 кг цинксодержащего пигмента из отработанного электролита цинкования

Наименование сырья и материалов	Норма расхода
ОЭЦ, дм ³	12,5
фосфат натрия (Na ₃ PO ₄), кг	1,1
кислота соляная (36% HCl), дм ³	0,4
вода, дм ³	36,8

Расчет экономической эффективности предлагаемой технологии переработки отработанных электролитов цинкования показал, что себестоимость получаемого цинксодержащего пигмента составит 4,5 рубля за 1 кг, что на 25 % ниже стоимости пигментов на основе фосфата цинка на мировом рынке. Это свидетельствует о целесообразности переработки отработанных электролитов цинкования.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Марцуль, В. Н. Очистка сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь / В. Н. Марцуль, О. С. Залыгина, А. В. Лихачева, В. И. Романовский // Труды БГТУ. Химическая технология неорганических материалов и веществ. – 2013. – №3. – С. 61–66.
- 2 Чепрасова, В. И., Отработанные электролиты цинкования как вторичное сырье для получения пигментов / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – №3. – С. 318–326.
- 3 Чепрасова, В. И. Снижение воздействия гальванического производства на окружающую среду путем переработки

отработанных электролитов цинкования / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Природные ресурсы. – 2018. – №2. – С. 129–137.

УДК 546.824.31

Л.П. Милешко,

В.А. Милашич

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Пленки оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), формируемые электролитическим анодированием, электронно-лучевым испарением, реактивным и ВЧ распылением, уже давно применяются в качестве диэлектриков интегральных микросхем [1].

В одной из первых работ по анодному окислению иттрия [2] использовался электролит, состоящий из 15%-ного раствора пентабората аммония и раствора этиленгликоля в воде, но роль компонентов в анодном процессе не рассматривалась.

Ранее нами было установлено, что реакционная способность металлов и полупроводников по отношению к гидроксид-ионам, являющимся основными поставщиками кислорода от добавок воды на образование анодных оксидов, уменьшается в ряду:

$\text{Hf} \rightarrow \text{Zr} \rightarrow \text{Sc} \rightarrow \text{Y} \rightarrow \text{Ho} \rightarrow \text{Gd} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{Ta} \rightarrow \text{Sb} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{GaP} \rightarrow \text{InP}$

$\rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Ga} \rightarrow \text{InSb} \rightarrow \text{In} \rightarrow \text{GaAs} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{InAs} \rightarrow \text{Hf}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Ga}^{3+}$

$\rightarrow \text{Sc}^{3+} \rightarrow \text{In}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{As}$ [3].

В связи с этим, целью настоящей работы является качественный анализ

влияния отдельных компонентов электролитов на состав анодных оксидов РЗЭ.

Как известно, термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах позволяет прогнозировать роль различных компонентов электролитов в процессах роста анодных оксидных пленок (АОП) [4]. В классической электрохимии оценка возможности участия ионов в электродных реакциях производится по величине стандартного электродного потенциала (СЭП). Определение СЭП для электродов, отделенных анодными оксидами смешанных составов от многокомпонентных

электролитов, содержащих органический растворитель с добавками воды, является сложной проблемой, которая до сих пор не решена. Кроме того, так как электродный потенциал системы анод – анодный оксид зависит от активности индивидуальных ионов, то он не имеет определенного термодинамического значения. Поскольку же анодные реакции протекают на межфазных границах, то применение классического подхода представляется неправомерным.

Впервые термодинамическая оценка действия легирующих добавок, содержащихся в танталовом аноде, была проведена Ю. П. Шишкиным [5].

В [6] были созданы предпосылки для построения фундаментальной теории, описывающей физико-химический механизм введения легирующей примеси в состав анодной пленки в процессе электролитического анодирования, что открывает перспективы для эффективного применения АОП как нового материала нанoeлектроники.

Как и в [7] для термодинамической оценки осуществимости анодных реакций был принят обычный критерий – абсолютная величина изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298,15 \cdot \Delta S_{298}^{\circ} < 0,$$

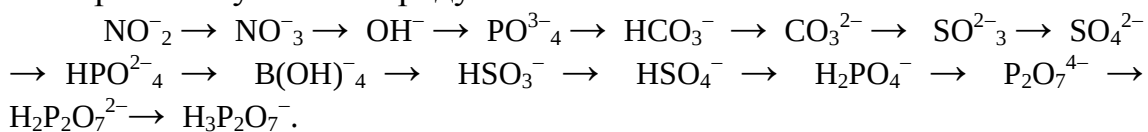
где: ΔH_{298}° – изменение стандартной энтальпии; ΔS_{298}° – изменение стандартной энтропии.

Изменение термодинамических характеристик $Y(\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{ и } S_{298}^{\circ})$ рассчитывалось по обобщенному уравнению [8]:

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^i \nu' Y'_i - \sum_{i=1}^i \nu Y_i,$$

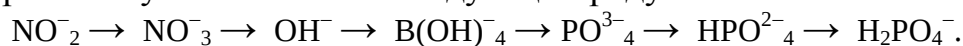
где Y'_i – мольное значение термодинамической функции вещества, относящегося к продуктам реакции, а Y_i – соответствующее значение для вещества, относящегося к реагентам; ν'_i , ν_i – стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов и реагентов.

Установлено, что реакционная способность иттрия по отношению к анионам электролитов убывает в ряду:



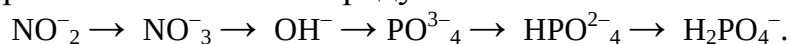
При этом в зависимости от природы анионов в состав АОП иттрия могут входить легирующие добавки S, C, S_4 , B_2O_3 , P_2O_5 , P, B и SO_3 .

Реакционная способность гольмия по отношению к анионам электролитов уменьшается в следующем ряду:



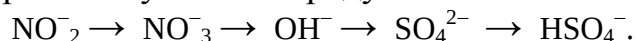
При этом в зависимости от природы анионов в состав АОП гольмия могут входить легирующие добавки B_2O_3 , P_2O_5 , P и B.

Реакционная способность гадолиния по отношению к анионам электролитов снижается в ряду:



При этом в зависимости от природы анионов в состав АОП гадолиния могут входить легирующие добавки P_2O_5 и P.

Реакционная способность лантана по отношению к анионам электролитов убывает в ряду:



Причем, в зависимости от природы анионов в состав АОП La могут входить легирующие добавки S и SO_3 .

Таким образом, построены термодинамические модели процессов получения анодных оксидов Y, Ho, Gd и La, которые позволяют прогнозировать их состав в зависимости от применяемых электролитов, содержащих те или иные компоненты.

Определена реакционная способность редкоземельных элементов по отношению к анионам электролитов.

Установлено, что в состав анодных оксидных пленок иттрия, гольмия, гадолиния и лантана могут входить легирующие добавки согласно с природой анионов, которые поставляются компонентами электролитов.

Результаты моделирования позволят осуществлять целенаправленный выбор компонентных составов электролитов для получения АОП РЗЭ заданного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шнаревич Е.И., Рыбинский О.А., Злобин В.А. Диэлектрики интегральных схем. М., «Энергия». 1975. 120 с.
2. Goldsteen R.M. Thin films yttrium oxide capacitors // Electrochem. Technol. 1968. V.6. №5-6. PP. 186-191.
3. Милешко Л.П., Авдеев С.П., Никитенко В.А. Электролитическое анодирование полупроводников типа $A^{III}B^V$,

имплантированных вентильными металлами // Физика и химия обработки материалов. – 2008. – № 1. – С. 55-59.

4. Милешко Л.П. Термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах // В книге: Sviridov Readings 2018 8th International Conference on Chemistry and Chemical Education : Book of Abstracts. Minsk, 2018. С. 165-166.

5. Шишкин Ю.П. Некоторые закономерности, связывающие физиико-химические и диэлектрические свойства веществ // Электронная техника. Сер.5. Радиодетали. 1972. Вып.2 (27). С. 63-69.

6. Mileshko L.P. Doped Anodic Oxide Films Obtained on Silicon and Silicon Compounds: Preparation, Properties, and Application // Inorganic Materials. 2009. Vol. 45. No.13. - PP. 1494-1510.

7. Милешко Л.П., Королев А.Н. Электроника анодных оксидных пленок кремния и его соединений, формируемых в легирующих электролитах. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ. 2009. 186 с.

8. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия. 1985. 136 с.

УДК 547.26:621.384.5

Р.В. Якушин¹, доцент, к-т техн. наук,
А.В. Перфильева¹, с.н.с., к-т техн. наук,
Н.Я. Подхалюзина¹, доцент, к.хим. наук,
В.А. Бродский¹, доцент, к.хим. наук,
А.В. Чистилинов², с.н.с.
¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва,
²ОИВТ РАН, Москва

ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА С ЖИДКИМ КАТОДОМ

Окисление органических веществ в разряде постоянного тока с жидким катодом является перспективным объектом исследования воздействия высокоэнергетических полей на вещество. В частности, вызывают интерес процессы окислительной деструкции, а также модификация органических веществ, растворенных в обрабатываемом растворе.

Метод возбуждения неравновесной низкотемпературной плазмы тлеющего разряда заключается в создании потенциала постоянного напряжения между электродом и поверхностью жидкости, являющейся катодом. Плазма электроразряда позволяет генерировать высокоактивные ОН-радикалы, способные диффундировать через границу раздела фаз и взаимодействовать с веществами,

растворенными в обрабатываемом растворе. Факт наработки ОН-радикалов подтверждается путем регистрации эмиссионного спектра тлеющего разряда (рисунок 1), а также в обработанных растворах обнаруживаются следы пероксида водорода, возникающего в результате рекомбинации ОН-радикалов. Расшифровка спектров показала наличие полос эмиссии ОН-радикалов и молекулярного азота N_2 , а также линий атомарного водорода H и кислорода O.

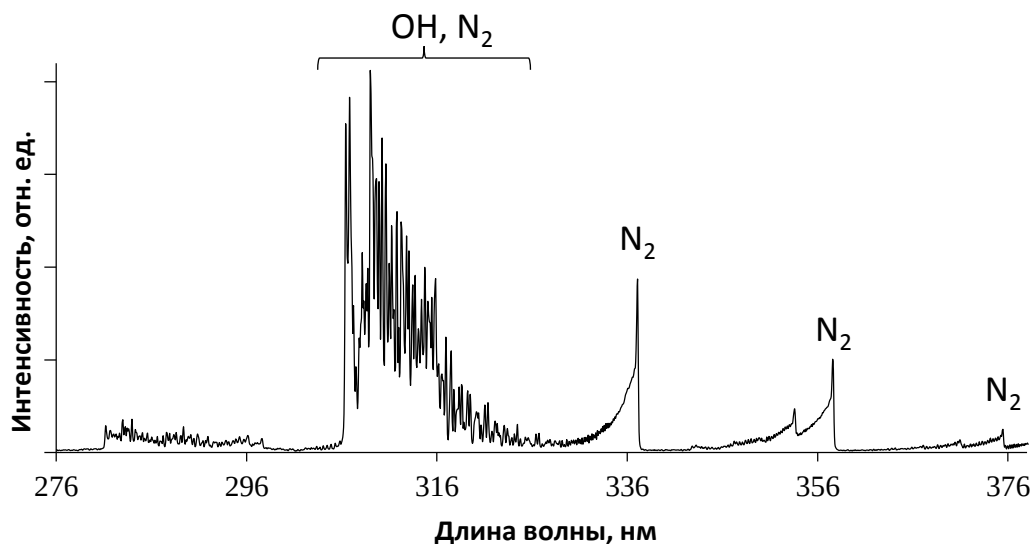
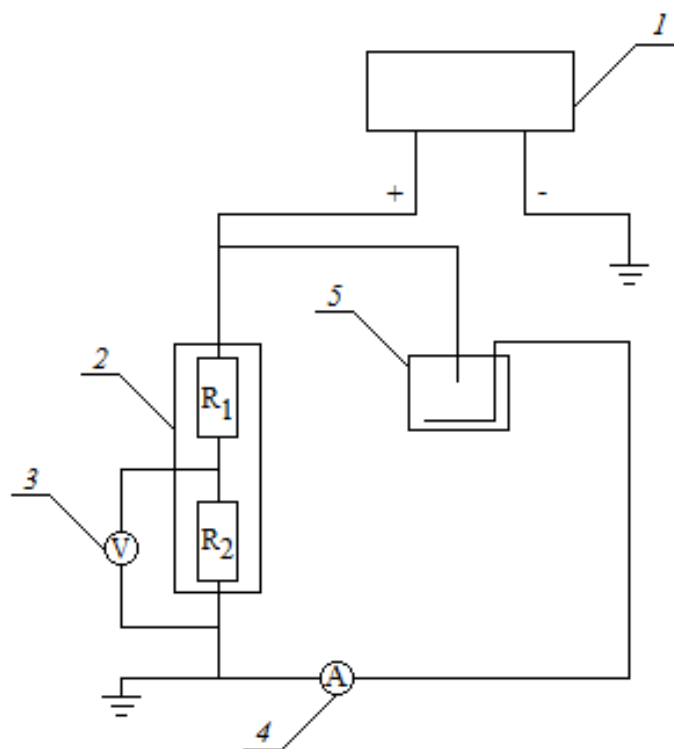


Рисунок 1 – Эмиссионный спектр плазмы тлеющего разряда с жидким катодом (расстояние до поверхности жидкости 1 мм, разрядный ток 100 мА)

Работа была проведена на лабораторной установке обработки жидкости тлеющим разрядом с жидким катодом, схема которой представлена на рисунке 2.



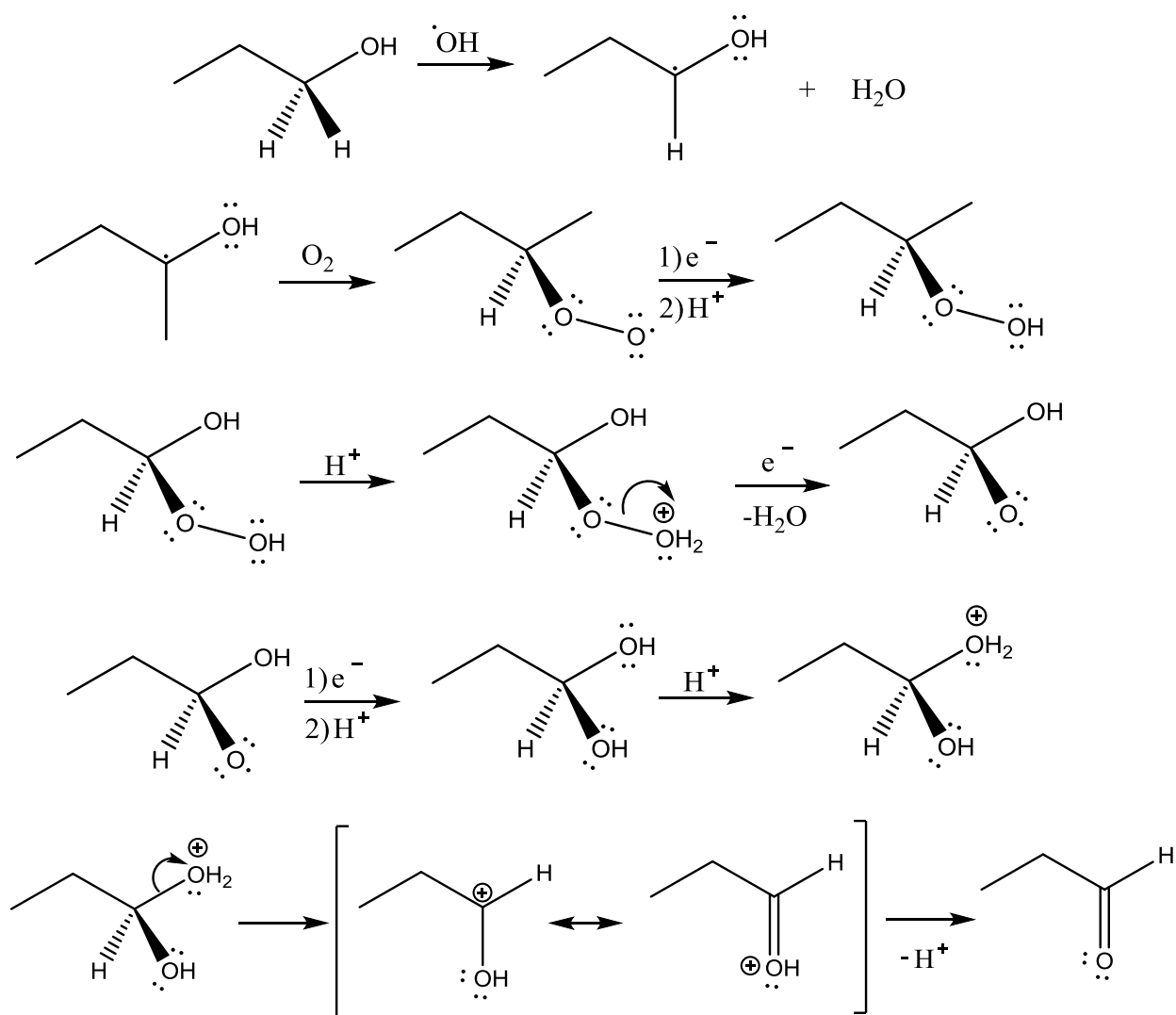
1 – Источник тока; 2 – делитель напряжения; 3 – вольтметр; 4 – амперметр; 5 – плазмохимический реактор

Рисунок 2 – Электрическая схема установки обработки жидкости тлеющим разрядом с жидким катодом

В качестве модельных систем были выбраны растворы алифатических спиртов 1-пропанола и 2-пропанола. Контроль концентраций исходных веществ и продуктов плазмохимической обработки проводился методом газо-жидкостной хроматографии.

В результате плазмохимической обработки модельных растворов определено снижение концентраций исходных веществ и повышение концентраций соответствующих альдегида и кетона, а также карбоновых кислот. Также регистрируется снижение значения pH модельных растворов.

По результатам проведенной работы был предложен предположительный механизм радикального окисления алифатических спиртов в плазме тлеющего разряда при $\text{pH} < 7$.



Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 029-2018.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sankar M., Nowicka E., Carter E., Murphy D., Knight D., Bethell D., Hutchings G. The benzaldehyde oxidation paradox explained by the interception of peroxy radical by benzyl alcohol // Nature Communications. 2014. T. 5. P. 3332–3338
2. Yakushin R.V., Kolesnikov V.A., Brodskii V.A., Ofitserov E.N., Chistolinov A.V. Degradation of organic substances in aqueous solutions under the action of pulsed high-voltage discharges // Russian Journal of Applied Chemistry 2015. T. 88. No 8. P. 1338–1342.

УДК 621.357.7; 544.653.23; 544.654.2

А.М. Гиро, в.н.с., канд. физ.-мат. наук,
Л.К. Кушнер, ст. научн. сотр.,
И.И. Кузьмар, ст. научн. сотр., канд. техн. наук
БГУИР, Минск

ПРОГРАММНО АППАРАТНЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ТЕМПЛАТНО АССИСТИРОВАННОГО СИНТЕЗА МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В настоящее время большое внимание уделяется поиску новых методов формирования композиционных материалов, в том числе созданию пространственно-упорядоченных магнитных наноструктур со строго определенными геометрией, химическим составом и функциональными свойствами. Электрохимическое заполнение пор в темплатах на основе пористого кремния или пористого оксида алюминия металлами группы железа (Fe, Ni, Co) или их сплавами является одним из наиболее перспективных методов получения магнитных нанокomпозитов [1].

Условия массопереноса при заполнении пор существенно отличаются от имеющих место при электроосаждении на плоскую поверхность. При осаждении на постоянном токе концентрация солей осаждаемого металла быстро уменьшается в глубине поры и металл начинает осаждаться в приповерхностной области. В результате не удается достичь равномерного осаждения металла по глубине поры. Никакие методы перемешивания электролита не позволяют улучшить подвод ионов осаждаемого металла в глубину поры.

Использование нестационарных режимов электролиза позволяет за счет соответствующего выбора длительностей катодных и анодных импульсов тока, введения пауз между ними, а также формы и амплитуды токов добиться существенного улучшения массопереноса в порах и, как следствие, равномерного осаждения металла от дна к поверхности поры. В паузах и анодных импульсах, за счет диффузии, происходит выравнивание концентрации электролита в глубине пор. Освоение такой технологии позволяет обеспечить разработанный программно аппаратный технологический комплекс (рисунок 1).

Программно аппаратный технологический комплекс работает как непосредственно под управлением персонального компьютера (связь с компьютером осуществляется по каналу USB), так и в автономном режиме по ранее заданной программе, сохраненной в энергонезависимой памяти.



Рисунок 1 – Программно аппаратный технологический комплекс для темплатно ассистированного синтеза магнитных нанокompозитов

Программно аппаратный технологический комплекс (ПАТК) имеет следующие характеристики:

- питание от сети переменного тока 230 В, 50 Гц;
- режимы работы – гальваностатический, потенциостатический;
- выходной ток (напряжение) – последовательности прямоугольных импульсов стабилизированного тока (напряжения) с амплитудой, регулируемой в пределах от минус 2 А до плюс 2 А при напряжении до ± 35 В;
- дискретность задания амплитуды тока (напряжения) - не более 1% от максимальной амплитуды;
- нестабильность мгновенного значения тока (напряжения) – не более $\pm 1\%$;
- длительности импульсов и пауз могут быть заданы в диапазоне от 100 микросекунд до 999 секунд с дискретностью 10 микросекунд;
- индикация напряжения и тока осуществляется при помощи внешних измерительных приборов, подключаемых к гнездам «Контроль напряжения» и «Контроль тока»;
- окончание технологического процесса сопровождается звуковым сигналом;
- входные и выходные цепи источника импульсного тока гальванически изолированы от сети и от корпуса;
- обеспечена защита от короткого замыкания и перегрева.

ПАТК позволяет производить независимую регулировку длительности пауз, а также длительностей и амплитуд тока (напряжения) катодного и анодного циклов, что дает широкие возможности при исследовании электрохимических процессов. В качестве примера, на рисунке 2 показаны две последовательности выходного рабочего тока (напряжения), обеспечиваемого программно аппаратным технологическим комплексом.

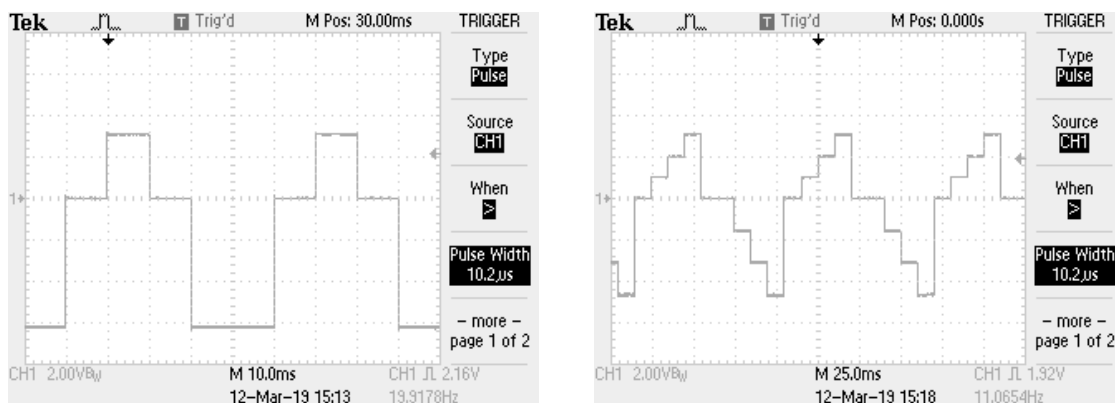


Рисунок 2 – Осциллограммы формы выходного тока (напряжения), иллюстрирующие возможности программно аппаратного технологического комплекса

Для проверки функциональных возможностей ПАТК, проведены работы по синтезу магнитных нанокompозитов путем электрохимического заполнения кобальтом пор в темплатах на основе пористого оксида алюминия без предварительного удаления барьерного слоя. Электрохимическое осаждение кобальта вели в нестационарных режимах с использованием ПАТК. Проведены измерения магнитного момента полученных нанокompозитов в зависимости от величины намагничивающего поля для различной степени заполнения пор (различное время осаждения кобальта) в направлении параллельном и перпендикулярном поверхности пленки.

Измерения показали, что полученные нанокompозиты имеют вертикальную анизотропию – прямоугольность петли гистерезиса в направлении перпендикулярном подложке выше, чем в плоскости подложки, что показано на рисунке 3. С ростом времени заполнения пор растет не только магнитный момент пленки (что вполне объяснимо, так как увеличивается количество металлического кобальта в пленке), но и прямоугольность петли гистерезиса в направлении перпендикулярном к поверхности подложки. Последнее явление мы объяснили тем, что уменьшается эффект саморазмагничивания, поскольку с увеличением количества кобальта

в пленке увеличивается длина нанонитей в нанокомпозите, а, значит, увеличивается и соотношение длины нанонитей к их диаметру. Полученные материалы могут быть использованы в качестве сред для хранения больших объемов информации.

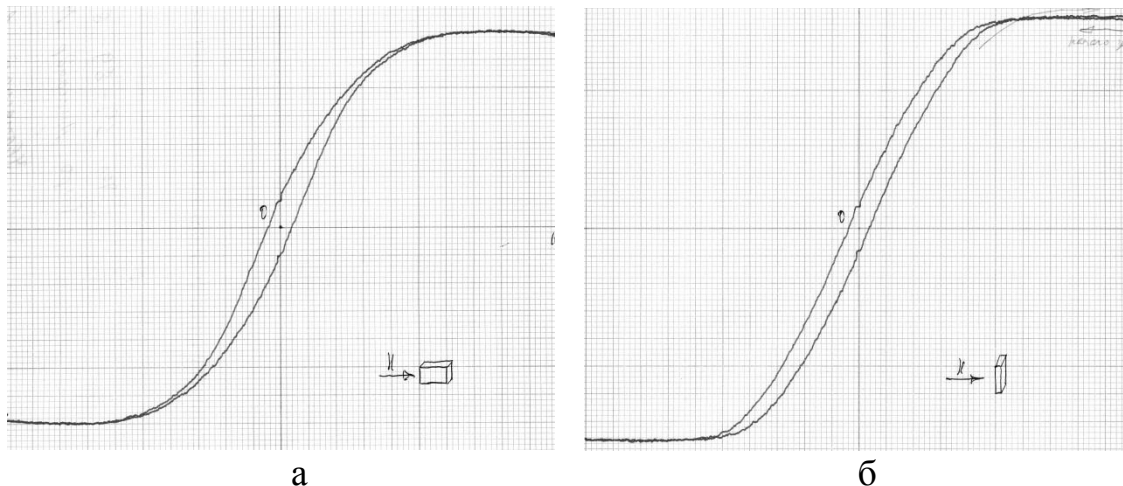


Рисунок 3 – Результаты измерений магнитного момента нанокомпозита в зависимости от величины намагничивающего поля в направлении параллельном (а) и перпендикулярном (б) поверхности пленки

Помимо этого, ПАТК продемонстрировал прекрасные результаты при формировании трехмерных токопроводящих межсоединений ИМС с помощью сквозных отверстий в кремниевой пластине (технология TSV - Through Silicon Via). Для заполнения медью глубоких отверстий диаметром 5 мкм (с аспектным отношением более 5), сформированных в кремнии, использовано электроосаждение на реверсированном токе в присутствии выравнивающих добавок. Механизм процесса заключается в том, что выравнивающие добавки, адсорбирующиеся на поверхности катода пропорционально градиенту тока, создают барьерный слой, препятствующий осаждению металла на выступах и острых кромках, способствуя преимущественному осаждению в глубине отверстий, с последующим анодным растворением металла преимущественно на выступающих участках при обратном импульсе тока.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиро А.М. Композиционные пленки для систем магнитной записи / А.М. Гиро. – Мн.: Бестпринт, 2005. – 226 стр. ISBN 985-6722-98-5.

2. Кушнер, Л.К. Электрохимическое заполнение TSV-отверстий на реверсированном токе / Л.К. Кушнер, Л.И. Степанова, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль, С.К. Лазарук, А.В. Долбик // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2018, Т. 18, № 1, – С. 179–182.

Р.Р. Каюмов^{1,2,3}, А.П. Радаева⁴, О.В. Бушкова^{1,3}

¹ИПХФ РАН, Черноголовка, ²Центр компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при ИПХФ РАН,

³ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 4 МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

kayumov@icp.ac.ru

ВЛИЯНИЕ СМЕСИ ДМСО-СУЛЬФОЛАН НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЕВОЙ ФОРМЫ НАФИОНА

Неводные проводящие твердые полимерные электролиты представляют как фундаментальный, так и практический интерес. В апротонных системах носителями заряда в мембранах Нафион часто являются катионы различной природы. Ионы Li^+ , безусловно, являются наиболее распространенным носителем заряда из-за их повсеместного использования в неводных химических источниках энергии, таких как аккумуляторы. Перспективы повышения их безопасности и расширения рабочего диапазона температур связаны с заменой используемых в настоящее время жидких и гелевых электролитов на полимерные.

Наиболее известным представителем этого класса материалов является перфторированная ионообменная мембрана Нафион[®]115 (фирмы DuPont). Введение в такие мембраны специально подобранных диполярных апротонных растворителей позволяет получить полиэлектролиты с униполярной проводимостью по катиону металла порядка 10^{-5} – 10^{-3} См/см, близких по проводимости к жидким Li^+ -проводящим электролитам.

Растущее использование смешанных растворителей в электрохимических исследованиях побудило провести оценку пластифицирующих смесей с умеренно высокой диэлектрической проницаемостью. В качестве растворителей были выбраны ДМСО и сульфолан. Выбор этих растворителей обусловлен тем, что оба вещества обладают сопоставимой полярностью и высокой проводимостью. Несмотря на то, что оба растворителя имеют высокие температуры плавления ($t_{\text{плав}}(\text{ДМСО}) = 18,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{плав}}(\text{сульфолана}) = 27,5\text{ }^{\circ}\text{C}$), что затрудняет их использование в области отрицательных температур. По фазовой диаграмме системы ДМСО-сульфолан,

приведенной в работе [1], фазовый переход таких смесей смещается в область отрицательных значений температур. Из диаграммы видно, что эвтектическая смесь с содержанием ДМСО 55 мол. % замерзает при температуре -20°C . Поэтому введение такой системы в полимерную матрицу должно сдвинуть значение температуры фазового перехода полимерного электролита в область отрицательных температур. Были подготовлены образцы мембран Нафион[®]115 в литиевой форме и выдержаны в смесях ДМСО-сульфолан (содержание ДМСО варьировалось от 0 до 100 масс. %) в атмосфере аргона до полного насыщения. Исследованы физико-химические свойства пластифицированных мембран, а также изучены их электротранспортные свойства.

По данным ДСК, снятым в области отрицательных температур, температура фазового перехода полимера, насыщенного смесью с содержанием ДМСО 50 масс. % составляет -20°C . Ионная проводимость образцов исследовалась методом импедансной спектроскопии в области от $+70$ до -70°C . По полученным данным на температурных зависимостях ионной проводимости наблюдается перегиб в области -35°C . Это может быть связано с тем, что часть ДМСО-сульфолан не замерзает и находятся в связанном состоянии с катионом лития, а фазовый переход испытывает лишь часть пластифицирующей смеси, находящаяся в центре поры мембраны. Величина ионной проводимости мембраны Нафион- Li^{+} при 30°C составляет 1.09×10^{-3} и 1.23×10^{-3} См/см при содержании ДМСО в смеси 50 и 60 масс. %, соответственно.

В докладе будут представлены результаты ИК спектроскопии, термического анализа в области положительной и отрицательной температур и импедансной спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 18-19-00014.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Jannelli L., Pansini M. // J. Chem. and Engineering Data. 1985. V. 30. P. 428-431.

Д.А. Медведев^{1,2}, Н.А. Данилов^{1,2}, А.О. Руденко¹,
Ю.Г. Лягаева^{1,2}, Г.К. Вдовин^{1,2}, А.К. Демин^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург,

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.
Ельцина, Екатеринбург

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСПОРТА В ПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ, ФУНКЦИОНИРУЮЩИХ В УСЛОВИЯХ РАБОТЫ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА И ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА

Обратимые твердооксидные элементы (ОТОЭ) соответствуют современным трендам в области дизайна и разработки электрохимических устройств, обладающих широкой функциональностью и удовлетворяющих требованиям высокой чистоты и экологичности [1]. ОТОЭ способны функционировать как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), в которых происходит превращение химической энергии в электроэнергию, а также как твердооксидные электролизеры (ТОЭ), обеспечивающих при необходимости обратимый процесс.

Протонпроводящие электролиты и ОТОЭ на их основе занимают особое место в области высокотемпературной электрохимии. Особенность таких электролитов состоит в уникальной природе частиц – протонов, которые не являются исходной частью оксидной системы, но могут доминировать над другими носителями заряда при определенных условиях (сравнительно невысокие температуры, увлажненные газы). Протоны, формирующиеся за счет взаимодействия оксидов с водородсодержащими газами (главным образом, парами воды)



определяют высокий уровень ионной проводимости и низкую энергию активации за счет малой массы и размера протонов [2]. В результате протонная проводимость таких материалов превышает ионную проводимость традиционных кислородионных электролитов на основе ZrO_2 , CeO_2 и LaGaO_3 , позволяя расширить область рабочих температур ОТОЭ до низко- и среднетемпературного диапазонов [3].

В настоящей работе на примере разработанной ячейки ОТОЭ впервые исследованы особенности переноса протонпроводящего электролита в зависимости от изменения внешних факторов, таких как температура (Т), парциальное давление паров воды ($p\text{H}_2\text{O}$) и напряжение ячейки (U). Предложенный подход позволил определить

выходные характеристики ячейки и связать их с омическим (R_o) и поляризационным (R_p) сопротивлениями ячейки.

Единичная ячейка состава $\text{Ni-BCZYYb|BCZYYb|PBN}$ (где $\text{BCZYYb} = \text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{PBN} = \text{Pr}_{1.95}\text{Ba}_{0.05}\text{NiO}_{4+\delta}$) была получена методом совместной прокатки пленок, детали которого описаны в нашей работе [4]. Ячейка была испытана в режимах топливного элемента и электролизера в диапазоне температур 600–700 °С, используя влажный водород ($p^{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм) в качестве восстановительной атмосферы и влажный воздух ($p^{\text{H}_2\text{O}} = 0.01, 0.1, 0.3$ и 0.5 атм) – в качестве окислительной. Испытания выполнены с применением потенциостата/гальваностата Amel M2550 и импедансметра MaterialsM Instruments 520 (Италия). Вольтамперные зависимости были сняты в диапазоне 0.4–1.6 В с шагом 25 мВ. Спектры импеданса при различных напряжениях на ячейке получены в частотном интервале $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^5$ Гц с возмущающим сигналом 15 мВ. Спектры были проанализированы с использованием Zview.

Перед началом электрохимических испытаний разработанная ячейка была аттестована методом растровой электронной микроскопии (рисунок 1) с целью оценки толщин функциональных слоев. Как видно, толщина PBN и BCZYYb составляют ~10 и 25 мкм соответственно. Общая толщина ячейки составляет 800 мкм (определено с помощью электронного микрометра). Все функциональные материалы плотно прилегают друг к другу, трещин и отслоений не наблюдается. Это является следствием рационального подбора материалов, обладающих высокой химической и термической совместимостью.

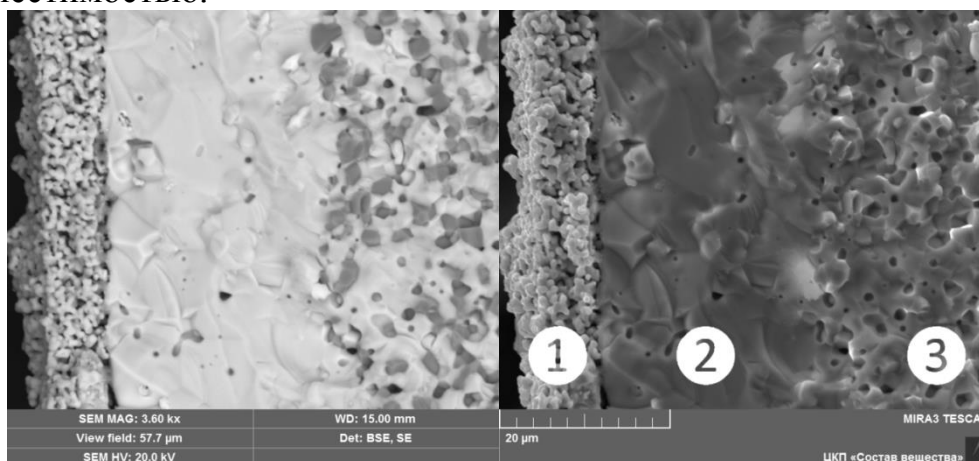


Рисунок 1 – Изображение поперечного слома полученной ячейки. Ячейка состоит из кислородного электрода (1), электролита (2), функционального топливного электрода (3) на несущей никель-керметной подложке (не показана)

Выходные параметры обратимой твердооксидной ячейки представлены на рисунке 2. Ее максимальная удельная мощность в режиме топливного элемента достигает 325 мВт см^{-2} при 600°C и 490 мВт см^{-2} при 700°C , а максимальные плотности получаемого водорода в режиме электролизера – $2.39 \text{ мл мин}^{-1} \text{ см}^{-2}$ при 600°C и $4.74 \text{ мл мин}^{-1} \text{ см}^{-2}$ при 700°C , соответствуя по этим показателям с образцами-аналогами, исследованными в литературе. Если данные рисунка 2а–в являются традиционными с точки зрения их представления, то результаты рисунка 2г можно рассматривать как очень интересные; на нем общее сопротивление ячейки, R_t , представлено в дифференциальной форме в зависимости от снимаемого (режим топливного элемента) или подаваемого (режим электролизера) напряжения. Видно, что величины R_t закономерно уменьшаются с температурой, но ведут необычно в зависимости от U .

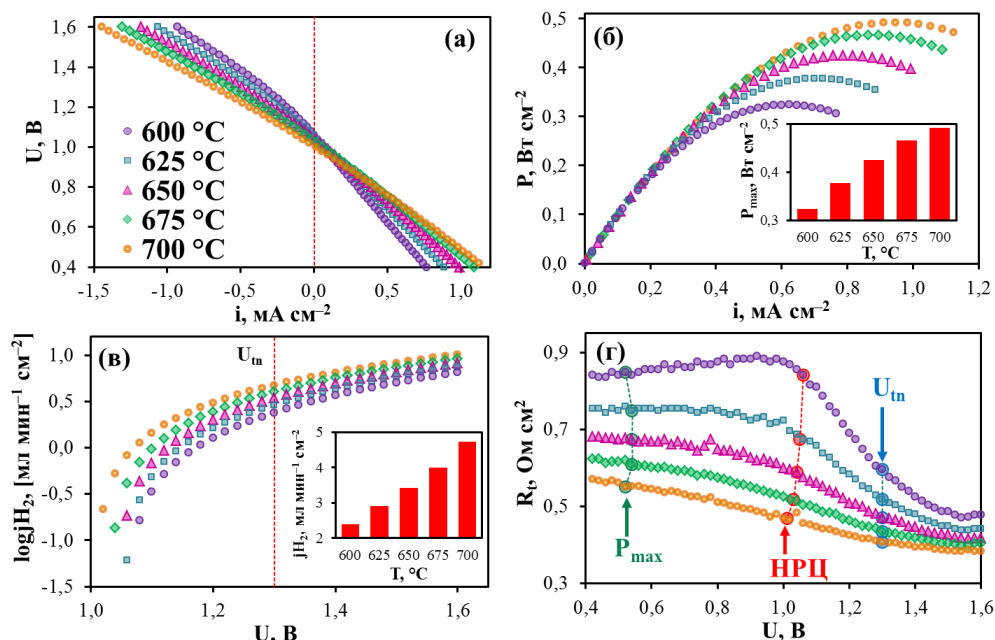


Рисунок 2 – вольтамперные зависимости (а), мощностные характеристики в режиме топливного элемента (б), максимально возможные потоки водорода в режиме электролиза при $U_m \approx 1.3 \text{ В}$ (в) и общее сопротивление как функция напряжения (г) для разработанной ячейки при различных температурах в условиях $3\% \text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ and $1\% \text{H}_2\text{O}/\text{воздух}$.

При этом важно отметить, что исследователи соотносят величины выходных параметров (P_{max} или поток водорода при термонеutralном напряжении U_m) со значением R_t , определенным в бестоковом режиме (напряжение разомкнутой цепи, НРЦ). Однако, как показывают полученные данные, такое соотнесение в общем

случае некорректно, поскольку R_t принимает различные значения при варьировании U .

Для выделения R_O из R_t была использована имедансная спектроскопия, а затем определена проводимость пленочного электролита, принимая во внимание его толщину:

$$\sigma_{\text{film}} = h \cdot R_O^{-1}. \quad (2)$$

Рисунок 3 показывает изменение этой величины в зависимости от трех различных параметров. Полученные данные позволяют выявить условия для наибольшей проводимости электролита и, таким образом, оптимизировать работу ячейки. Так, наивысшая производительность ОТОЭ наблюдается в условиях глубокого электролиза и сильного увлажнения окислительной атмосферы, способствующей росту протонной проводимости электролита состава BCZYYb (уравнение (1)).

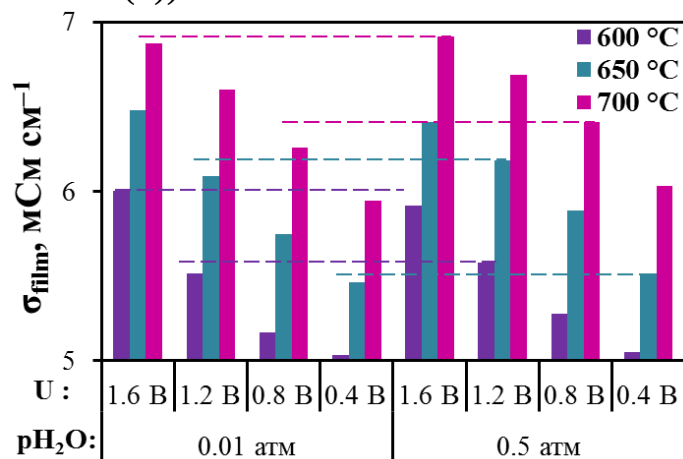


Рисунок 3 – проводимость пленочного BCZYYb электролита обратимой твердооксидной ячейки при различных T , U и $p'H_2O$.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Y. Gómez, D. Hotza. Current developments in reversible solid oxide fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 61. P. 155–174.
2. P. Colomban. Proton and Protonic Species: The hidden face of solid state chemistry. How to measure H-content in materials. *Fuel Cells* 2013. V. 13. P. 6–18.
3. J.H. Shim. Ceramics breakthrough, *Nat. Energy* 2018. V. 3. P. 168–169.
4. D. Medvedev, J. Lyagaeva, G. Vdovin, S. Beresnev, A. Demin, P. Tsiakaras. A tape calendering method as an effective way for the preparation of proton ceramic fuel cells with enhanced performance *Electrochim. Acta* 2016. V. 210. P. 681–688.

ПЕРЕДОВЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

Научно-производственное предприятие «СЭМ.М» - предприятие, специализирующееся в области гальванотехники, образовано в 1994 г. ведущими специалистами старейшей в России кафедры Технологии электрохимических производств РХТУ им. Д.И.Менделеева.

За двадцать пять лет сотрудничества с предприятиями, технологами и инженерами, мы приобрели множество добрых друзей, знакомых, партнеров. Вместе с ними мы прошли весь путь от тех времен, когда металлообрабатывающие отрасли промышленности оказались на грани выживания, до дня сегодняшнего, когда очевидна актуальность современных гальванохимических технологий для создания конкурентоспособной продукции.

Мы убеждены, что не достаточно быть просто продавцами (пусть даже продукции собственного производства). Эта убежденность базируется на большом практическом опыте, который так важен в гальванотехнике, хорошем знании специфики гальванических производств на российских предприятиях и научно-технической базе РХТУ им. Д.И. Менделеева, которая дает нам возможность оперативного поиска решений возникающих задач, а также использования современных технологий и инновационных разработок. Наши клиенты знают, что в любой момент они могут получить быструю, квалифицированную консультацию по волнующей их проблеме. Какую технологию выбрать, как оптимизировать существующие процессы, какому технологическому оборудованию отдать предпочтение, как с минимальными затратами осуществить замену устаревшей или экологически опасной технологии, как встроить новую операцию в существующую гальваническую линию, как устранить возникающие в процессе работы неполадки – мы помогаем найти ответы на все эти вопросы.

Мы предлагаем блескообразующие добавки и специальные композиции собственных разработок под торговой маркой ЦКН практически для всех процессов - начиная от подготовки поверхности, заканчивая финишными покрытиями, например:

Процесс сульфатно-аммонийного кадмирования

Технология наиболее актуальна для судостроительных и авиационных предприятий, поскольку адекватной альтернативы кадмиевым покрытиям для эксплуатации в морском климате пока не существует.

Предлагаемый сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с добавкой ЦКН-04 имеет крайне простой состав (CdSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ЦКН-04) и позволяет получать гладкие компактные покрытия в ваннах подвесочного, колокольного и барабанного типов в широком диапазоне плотностей тока.

Основное преимущество разработанного процесса – высокая кроющая способность, которая даже несколько превосходит кроющую способность цианидного электролита (96 и 92 % соответственно), что позволяет покрывать детали сложной конфигурации.

Электролит получил одобрение ФГУП «ВИАМ» и включен в отраслевые стандарты.

Процесс слабокислого цинкования

Нанесение цинковых покрытий является наиболее массовым процессом среди всех гальванических процессов.

Блескообразующая добавка ЦКН-3 позволяет получать зеркально блестящие, пластичные цинковые покрытия из любых слабокислых электролитов в широком диапазоне плотностей тока и температуры.

Процесс характеризуется высокой рассеивающей и кроющей способностями, низким наводороживанием и высокой устойчивостью к накапливающимся загрязнениям.

В отличие от аналогов, ЦКН-3 является однокомпонентной добавкой, что выгодно сказывается на цене, упрощает работу технологов и минимизирует вероятность ошибки при корректировке.

Пассивация цинковых покрытий

НПП "СЭМ.М" предлагает разнообразные растворы для финишной обработки поверхности цинковых покрытий. Композиции ЦКН формируют коррозионностойкие с высокими декоративными свойствами защитные пленки на цинковых покрытиях, полученных из любых типов электролитов.

Пассивирующие растворы на основе солей Cr(VI) или Cr(III) позволяют получать пленки, различные по цветовым характеристикам, и выбирать технологию, соответствующую системе очистки сточных вод:

- радужная пассивация ЦКН-23 на основе Cr(VI) ;
- бесцветная пассивация ЦКН-25 на основе Cr(VI) ;
- бесцветно-голубая пассивация ЦКН-22 на основе Cr(VI) ;

- бесцветно-голубая пассивация ЦКН-21 на основе Cr(III);
- бесцветно-голубая бесхроматная пассивация ЦКН-28.

Пассивирующие растворы на основе композиций ЦКН отличаются высокой буферной емкостью, простота в приготовлении и эксплуатации.

Процесс химического никелирования

Процесс химического никелирования ЦКН-111 предназначен для получения покрытий сплавом никель-фосфор на изделиях из стали, меди, медных сплавов, алюминия и его сплавов, диэлектрических материалов и имеет следующие преимущества:

- высокая скорость осаждения покрытия в процессе эксплуатации - до 40 мкм/час в зависимости от температуры и плотности загрузки ванны;
- возможность многократной корректировки - осаждение из одного литра раствора до 50 г никеля ($5 - 6 \text{ мкм} \cdot \text{м}^2/\text{л}$);
- возможность нанесения покрытий на мелкие детали насыпью при повышенных удельных нагрузках – до $15 \text{ дм}^2/\text{л}$;
- отсутствие в составе летучих и неразлагаемых при очистке компонентов (в том числе аммиака), что существенно облегчает работу персонала и снижает нагрузку на очистные сооружения;
- раствор не разлагается при перегреве;
- получаемые покрытия обладают улучшенными декоративными свойствами (блеском).

Рабочий раствор готовится простым разбавлением композиции водой и не требует введения дополнительных компонентов.

Процесс электрохимического обезжиривания

Процесс ЦКН-64 обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными растворами обезжиривания, а именно:

- обеспечивает возможность эксплуатации раствора при комнатной температуре, что позволяет полностью исключить затраты на нагрев, уменьшить непродуктивные потери химикатов вследствие испарения раствора. В совокупности всё это позволяет улучшить экологическую обстановку в цехе;
- в отличие от традиционных обезжиривающих растворов достигается превосходная степень очистки поверхности металла, что снижает объем бракованных изделий.

Эти преимущества достигаются за счет использования разработанной специальной композиции на основе солей калия и высокоэффективных поверхностно-активных веществ. Композиция ЦКН-64 не содержит метасиликат и другие соли натрия, что улучшает отмываемость обезжиривающего раствора и обеспечивает высокую

адгезию наносимых гальванических покрытий. Раствор обладает повышенным ресурсом и легко регенерируется.

Рабочий раствор готовится простым разбавлением композиции водой и не требует введения дополнительных компонентов.

Выше приведен только краткий перечень предлагаемых к внедрению процессов – по полному списку всегда смогут проконсультировать наши специалисты.

Т.к. мы являемся разработчиком и производителем, и отсутствует промежуточное звено в виде посредника – все эти факторы позволяют нам формировать цены на минимально возможном уровне и тем самым оптимизировать затраты наших Заказчиков.

Также хотим отметить, что наши Заказчики всегда в курсе современных тенденций в практической электрохимии и гарантированно получают стабильное качество, квалифицированные консультации и технологическую поддержку.

УДК 546.824.31

А.С. Камышева,
Л.П. Милешко,
А.И. Королева

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Ранее нами было установлено, что наилучший результат в смысле рН-чувствительности дают ионоселективные полевые транзисторы с мембранами на основе оксида ниобия и тантала [1].

Как известно, термодинамический анализ реакций электролитического анодирования металлов и полупроводников обеспечивает возможность прогнозирования роли различных компонентов в процессах роста анодных оксидных пленок (АОП) [2].

В [3] были созданы предпосылки для построения фундаментальной теории, описывающей физико-химический механизм введения легирующей примеси в состав анодной пленки в процессе электролитического анодирования, что открывает перспективы для эффективного применения АОП как нового материала нанoeлектроники.

Как и в [4] для термодинамической оценки осуществимости анодных реакций был принят обычный критерий – абсолютная величина изменения энергии Гиббса:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 298,15 \cdot \Delta S_{298}^{\circ} < 0,$$

где: ΔH_{298}° – изменение стандартной энтальпии; ΔS_{298}° – изменение стандартной энтропии.

«Чем больше абсолютная величина ΔG_{298}° , тем полнее вещества вступают между собой в реакцию» [5, с.218].

Изменение термодинамических характеристик $\Delta Y(\Delta H_{f,298}^{\circ} \text{ и } S_{298}^{\circ})$ рассчитывалось по обобщенному уравнению [6]:

$$\Delta Y = \sum_{i=1}^i \nu' Y'_i - \sum_{i=1}^i \nu Y_i,$$

где Y'_i – мольное значение термодинамической функции вещества, относящегося к продуктам реакции, а Y_i – соответствующее значение для вещества, относящегося к реагентам; ν'_i , ν_i – стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов и реагентов.

В соответствии с данными термодинамических расчетов, мера химического сродства ниобия (абсолютная величина $|\Delta G_{298}^{\circ}|$) к анионам уменьшается в следующем ряду: $\text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HSO}_4^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{B(OH)}_4^- > \text{HSO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{P}_2\text{O}_7^{4-} > \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} > \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$, а для тантала в ряду: $\text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{HSO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HSO}_4^- > \text{HCO}_3^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{B(OH)}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{P}_2\text{O}_7^{4-} > \text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} > \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$.

При анализе анодных процессов следует также учитывать, что в результате реакций, протекающих на металлах в фосфатных электролитах, наряду с оксидами металлов образуются твердофазные продукты- P_2O_5 или P , а для боратных электролитов побочными продуктами являются B_2O_3 и B .

Таким образом, для установления механизмов образования анодных оксидных пленок (АОП) металлов в фосфатных и боратных электролитах необходимо определить какая доля вещества АОП принадлежит побочным продуктам реакций металлов с PO_4^{3-} и BO_3^{3-} соответственно, что является темой отдельного экспериментального исследования.

ВЫВОДЫ

Построены термодинамические модели процессов анодного окисления ниобия и тантала, позволяющие осуществлять прогноз

состава их анодных оксидов в соответствии с употребляемыми электролитами, содержащими те или иные компоненты.

Оценена реакционная способность металлов по отношению к анионам электролитов.

Обнаружено, что в состав анодных оксидных пленок Nb и Ta могут включаться легирующие добавки в зависимости от природы анионов, поставляемых компонентами электролитов.

Результаты термодинамического моделирования могут быть применены для выбора компонентных составов анодирующих растворов, обеспечивающих получение анодных оксидных пленок этих элементов заданного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Камышева А.С., Милешко Л.П. Сравнительный анализ вольт-амперных характеристик ионоселективных полевых транзисторов для обеспечения экологической безопасности // Технологии техносферной безопасности. 2017. № 4 (74). С. 231-236.

2. Милешко Л.П. Термодинамический анализ реакций анодного окисления металлов и полупроводников в электролитах // В книге: Sviridov Readings 2018 8th International Conference on Chemistry and Chemical Education : Book of Abstracts. Minsk, 2018. С. 165-166.

3. Mileshko L.P. Doped Anodic Oxide Films Obtained on Silicon and Silicon Compounds: Preparation, Properties, and Application // Inorganic Materials. 2009. Vol. 45. No.13. - PP. 1494-1510.

4. Милешко Л.П., Королев А.Н. Электроника анодных оксидных пленок кремния и его соединений, формируемых в легирующих электролитах. Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ. 2009. 186 с.

5. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. Учебное пособие для вузов. – 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1979. – 293 с.

6. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. – М.: Металлургия. 1985. 136 с.

ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВЫТЯЖКАХ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ НА РТУТНО- ПЛЕНОЧНОМ УГЛЕСИТАЛЛОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

На ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК» при выплавке стали образуются различные отходы, в том числе и пыль, улавливаемая фильтрами в процессе очистки газов, отходящих от сталеплавильных печей (далее – пыль). Складированные электросталеплавильные отходы формируют зону интенсивного загрязнения, негативно влияют на атмосферу, гидросферу и почвенный покров окружающей местности, а через них – на состояние флоры, фауны и здоровье людей.

Одним из направлений переработки пыли является ее использование в качестве сырьевого компонента при получении материалов строительного назначения, однако предварительно необходимо осуществить исследование пыли на предмет миграции ионов тяжелых металлов в водные среды с различными рН. Такое исследование может выполняться, например, в соответствии с МУ 2.1.674-97 «Санитарно-гигиеническая оценка стройматериалов с добавлением промотходов».

Наличие различных компонентов пыли, например, тяжелых металлов, в водной вытяжке характеризует ее максимальную миграционную и биологическую активность и, следовательно, максимальную возможность неблагоприятного воздействия на окружающую среду.

Раздельное количественное определение ионов тяжелых металлов в вытяжках в присутствии мешающих ионов представляет значительную сложность, особенно при их малых концентрациях в анализе, что характерно для водных вытяжек. Определение тяжелых металлов без их предварительного разделения и концентрирования возможно методом инверсионной вольтамперометрии [1, 2].

Получение вытяжек из образцов исследуемой пыли осуществляли в соответствии с МУ 2.1.674-97. Определение содержания ионов цинка, свинца, кадмия и меди в вытяжках осуществляли методом переменного токового квадратно-волнового инверсионного вольтамперометрии с использованием полярографа

ПУ-1 в комплекте с электрохимическим датчиком ЕМ-04, сопряженным посредством АЦП с компьютером. Трехэлектродная электрохимическая ячейка включала дисковый вращающийся электрод из углеситалла с геометрической площадью поверхности 6 мм^2 , вспомогательный электрод – стеклоуглеродный стаканчик и электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный.

Электрохимическое формирование рабочего ртутно-графитового электрода осуществлялось путем катодной поляризации вращающегося дискового электрода при потенциале $-1,4 \text{ В (х. с. э.)}$. Анодная развертка на стадии регистрации вольтамперной кривой осуществлялась в диапазоне потенциалов от $-1,4$ до $0,4 \text{ В (х. с. э.)}$.

Каждое измерение состояло из четырех стадий: накопления, успокоения, регистрации аналитического сигнала и регенерации электрода с использованием анодной линейной развертки потенциала. Каждое измерение включало 3 последовательных цикла. Для расчетов использовались значения площади под вольтамперной кривой, полученные как средний результат из трех параллельных измерений.

Регистрацию вольтамперограмм осуществляли с использованием разработанного шаблона для программы Unichrom версии 5.0.19, позволяющего проводить определение площади и высоты пиков, а также математическую обработку результатов анализа.

В диапазоне концентраций $(2-7) \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ для Zn^{2+} и Cu^{2+} и $(2-7) \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ для Cd^{2+} и Pb^{2+} получены линейные градуировочные зависимости площадей пиков элементов в зависимости от концентрации (величина R^2 составляет 0,96-0,99). Определение Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в вытяжках осуществляли методом однократной добавки.

Установлено, что концентрация ионов исследуемых металлов в вытяжках, полученных с использованием дистиллированной воды, не превышает $0,05 \text{ мг/дм}^3$ для цинка и меди, $0,006 \text{ мг/дм}^3$ для свинца и $0,16 \text{ мкг/дм}^3$ для кадмия, что полностью удовлетворяет требованиям нормативной документации по содержанию химических элементов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водоснабжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. A comparison of boron-doped diamond thin-film and Hg-coated glassy carbon electrodes for anodic stripping voltammetric determination of heavy metal ions in aqueous media / E. A. McGaw, G. M. Swain // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 575. – Iss. 2. – P. 180–189.

2. Determination of cadmium, lead, copper and zinc in the acetic acid extract of glazed ceramic surfaces by anodic stripping voltammetric method / J. Jakmunee, J. Junsomboon // Talanta. – 2008. – Vol. 77. – Iss. 1. – P. 172–175.

УДК 546.824.31

А.С. Камышева
Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК В ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Научное направление «Физико-химические основы обеспечения экологической безопасности» в науке «Экологическая безопасность» сформулировано в работе [1]. Термодинамический подход является эффективным для обоснования общей теории обеспечения экологической безопасности (ОТОЭБ) [2] применительно ко всем уровням: биосферы, государств, регионов, городов, предприятий и производств.

Ранее в [3] было предложено использовать термодинамический анализ для оценки экологичности процессов анодного окисления металлов и полупроводников.

В работе [4] было предложено на стадии выбора состава электролита употреблять критерий потенциальной экологической опасности электролита $K_{ПЭОЭ}$, который находится по выражению:

$$K_{ПЭОЭ} = \frac{C_1}{ПДК_1} + \frac{C_2}{ПДК_2} + \dots + \frac{C_n}{ПДК_n},$$

где C_1, C_2, C_n - концентрация компонента в электролите, г/л;

$ПДК_1, ПДК_2, ПДК_n$ - предельно допустимая концентрация компонента в воде рыбохозяйственных водоемов, мг/л.

По-видимому, чем ниже величина $K_{ПЭОЭ}$, тем большую степень обеспечения экологической безопасности (табл.) должен иметь электролит.

Нами предложена ориентировочная зависимость степени обеспечения экологической безопасности от величины $K_{ПЭОЭ}$ (табл.), позволяющая выбирать состав электролита на стадии проектирования технологического процесса. Это обеспечивает соответственно

повышение степени обеспечения экологической безопасности в целом технологического процесса анодирования металлов в производстве изделий с анодными оксидными пленками [5].

Таблица – Ориентировочная зависимость степени обеспечения экологической безопасности от величины $K_{ПЭОЭ}$ [5]

Степень обеспечения экологической безопасности	$K_{ПЭОЭ} \cdot 10^{-5}$
очень высокая	$\leq 0,010$
высокая	0,011-0,020
средняя	0,201-0,40
Низкая	0,401-1,000
очень низкая	более 1,001

Таким образом, в случае равных прочих условиях предпочтение следует отдавать электролиту с меньшей величиной $K_{ПЭОЭ}$.

Для основных электролитов, которые применяются при анодировании алюминия и его сплавов, были рассчитаны значения $K_{ПЭОЭ}$.

Установлено, что растворы лимонной кислоты являются самыми экологичными электролитами, а самая низкая степень обеспечения экологической безопасности у электролитов, содержащих ортофосфорную кислоту.

Таким образом, разработана методика оценки экологичности составов электролитов, которая может быть использована для экологической экспертизы на стадии проектирования электрохимических производств.

Термодинамический анализ процессов анодного окисления алюминия проводился в [6].

В настоящей работе приведены результаты исследования физико-химических свойств растворов лимонной кислоты и кинетики и механизма анодного окисления вакуумно-напыленных пленок алюминия.

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](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., 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>.

5.Милешко Л.П., Камышева А.С., Золотухина Н.А. Оценка степени обеспечения экологической безопасности технологических процессов анодного окисления алюминия и его сплавов // [Экология и промышленность России](#). 2018. Т. 22. № 4. 58-59 с.

6.Милешко Л.П., Хлебинская А.С. Термодинамические функции реакций анодного окисления алюминия // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 2. С. 27-29.

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Характеристика наноматериалов.

В соответствии с качеством и конструкции наноматериалов складываются на стадии их производства. Абсолютно бесспорно смысл технологии как основа для обеспечения размерных и подходящих эксплуатационных данных наноматериалов, это принципиально еще с точки зрения экономичности.

Для технологических процессов наноматериалов в согласии с разнообразием минувших свойственных комбинаций, с одной стороны, химических, физических, металлургических и био способов, а с иной новейших способов. Таким образом, в случаи если сдерживающее большая часть способов получения консолидированных наноматериалов довольно распространены, в таком случаи подобные процедуры, ровно как производство, к примеру, развитие фотонных точек само сборки атомов либо применение ионно-трековые технологические процессы с целью формирования пористых строений в использованных материалах базируются в других научно-технических способах.

Технология консолидированных материалов.

Порошковые технологии. Порошком подразумевают комплекс пребывающих в соприкосновении твердых тел (либо их аппаратов) маленьких объемов — от некоторых нанометров вплоть до тыс. Единиц. Согласно производству наноматериалов в свойстве начального материала применяются ультрадисперсные порошки, т. Е. Частички величиной не превышающие 100 им, а кроме того наиболее большие порошки, приобретенные в обстоятельствах активного дробления и заключающиеся с малым кристаллитов величиной.

Дальнейшие процедуры порошковой технологии — сжатие, соединение (спекание), горячее сжатие и другие, вызваны гарантировать приобретение продукта установленных конфигураций и объемов с надлежащей текстурой и качествами. Комплекс данных действий зачастую именуют, согласно предписанию м. Ю. Бальшина, консолидацией. Согласно к наноматериалам объединения обязывают гарантировать, с одной стороны, почти абсолютное сжатие (т. Е. Недостаток в текстуре макро- и микропор), а с другой стороны, сберечь наноструктуру, с начальными объемами ультрадисперсного

порошка (т. Е. Объем зернышек в использованных материалов обязан являться как возможно меньше и в любом случаи меньше 100 нм).

Способы получения порошков с целью производства наноматериалов крайне многообразно, на рисунке 1 приведены ультрадисперсные порошки.

Рис. 1. Основные методы получения порошков для изготовления наноматериалов.

Проанализирую определенные методы ультрадисперсных порошков.

Конденсационный метод. Данный способ популярен уже давно и исследован в теории максимально. Отличают гетерогенное и гомогенное возникновение эмбрионов (кластеров). Сначала эмбрион появляется флуктуационно, при этом меняя систему перенасыщения, возможно корректировать роль радиуса предельного эмбриона и достигать определенного объема элементов получаемых порошков. Кондексационный способ был применен в конструкции глейтера, в ней приобретения в обстановке пассивного инертного газа сочетается с криогенным прессованием. Этот метод гарантирует производство ультрадисперстных порошков с величиной элементов вплоть до некоторых нанометров, однако продолжительность хода и цена достаточно велики.

Плазмохимический синтез. Сочетание низкотемпературной плазме реализовывают присутствие значительных температур вплоть до 6000-8000 к, что гарантирует большую степень перенасыщения, быстрые скорости взаимодействия и конденсационных действий. Применяют как дуговые плазмотроны, так и свч генераторы плазмы. Дуговые устройства наиболее производительнее и легкодоступны, но свч-конструкция гарантирует наиболее тонкие и наиболее чистые порошки.

Применение наноматериалов.

Разные сферы индустрии и области человеческой деятельности считаются покупателями наноматериалов. В индустрии ранее уже давно результативно применяются полированные пасты и противоизносные вещества на базе наночастиц. Например, на базе бронзы включают в область трения механизмов, то, что существенно увеличивает источник их деятельность и делает лучше многочисленные технико-финансовые характеристики. На рисунке 1 приведены области применения.

Рис 1. Области применения нанотехнологий

Присадки элементов и волокон в полимерные матрицы — хорошо знаменитый метод увеличения физико-автоматических качеств полимеров, а кроме того их огнестойкости. Смена

многочисленных металлических использованных материалов в полимеры, армированные наночастицами, приводят, а автомобилестроение к уменьшению пользования топлива и вредных выбросов.

Цель повышения продолжительности и качества жизни мотивирует активные разработки в области биоматериалов и нанобиоматериалов в частности. Главные сферы использования наноматериалов в медицине, биологии и аграрном хозяйстве крайне многообразны:

- хирургический и стоматологический инструмент;
- фармакология, фармацевтические вещества и способы их доставки;
- искусственного происхождения аппараты и материи;
- стимулирующие витамины удобрения и т.д.;
- защита от биологического и радиологического оружия.

В заключении хочется сказать: общество стоит на пороге индустриальной революции, что в первую очередь связано с формированием нанотехнологий. Согласно оценкам специалистов она сравнима по масштабам в социуме с революцией. По словам руководителя института нанотехнологий (учрежден международным фондом конверсии) м.ананяна, нанотехнологии ни как не станут совершенствоваться кроме как эволюционно, например, электроника: сначала приемник, потом телевизор, потом компьютер. В настоящее время стремительно прогнозируются разные наноприборы, устройства. И ровно, как только лишь станет сформирована методика, случится стремительный прыжок. Но не без исключения, ведь осуществление нанотехнической революции потребует старания не только со стороны работников (разработки идут полным ходом), необходимы старания со стороны правительства государства - ни один инвестор не потянет такого рода «масштабный план». Необходимо в законодательной степени поменять подход к государственным проектам формирования нанотехнологий. Этим наша государство обладает большим опытом реализации масштабных проектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нанотехнология для всех/ рыбалкина м. - м., 2005. - 434 с.
2. Получение ультрадисперсных порошков в плазме свч-разрядв// свч-генераторы плазмы: физика, техника, применение/ батенин в.м. и др. - м.: энергоатомиздат, 1988. - с. 175-221.

3. Наночастицы металлов в полимерах/ помогайло а.д., розенберг а.с., уфлянд и.е. - м.: химия, 2000. - 672 с.

Ю.А. Булавка
Полоцкий государственный университет

ЗАЩИТНАЯ СМАЗОЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИИ

Актуальным направлением развития нефтехимической промышленности является использование отходов и подобных продуктов различных производств. Предлагается в качестве базового компонента консервационной и защитной смазочной композиции использовать побочный продукт полимерного производства завода «Полимир» ОАО «Нафтан» – низкомолекулярный полиэтилен, а в качестве пластификатора – продукт остаточный гидрокрекинга предприятия ОАО «Нафтан».

Для получения консервационной и защитной смазочной композиции использовали низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) с температурой каплепадения 90°C, выпускаемый по ТУ РБ 300041455.031-2004 на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан», который является сопутствующим продуктом производства полиэтилена высокого давления низкой плотности. Благодаря тому, что НМПЭ состоит из смеси насыщенных углеводородов преимущественно нормального строения, он стоек к действию коррозионно- и химически агрессивных сред, является водонепроницаемым гидрофобным веществом, проявляет высокую стойкость к атмосферному старению. Все вышеперечисленные свойства являются весьма ценными, присущими консервационным и защитным смазывающим материалам [1-3].

В качестве пластификатора (размягчителя) для снижения вязкости использовали продукт остаточный гидрокрекинга (ПОГ), выпускаемый по ТУ ВУ 300220696.034-2005 на ОАО «Нафтан» и получаемый в процессе «Юникрекинг» фирмы UOP. Ряд НПЗ использует данный ценный продукт неэффективно, вовлекая в малосернистое котельное топливо. Предлагаемый пластификатор представляет собой смесь углеводородов высококипящих, выкипающую в интервале 350...530 °C, состоящую преимущественно из парафиновых и нафтеновых углеводородов. Для исследований использовали образец с плотностью при 15°C 840 кг/м³, кинематической вязкостью при 100 °C 5,05 мм²/с, массовой

долей серы 0,001 % масс., температурой вспышки, определяемой в открытом тигле 220°C, фракционным составом: 10% об. перегоняется при температуре 390 °С, 50% об. при температуре 430 °С, 90% об. перегоняется при температуре 495 °С, 95% об. перегоняется при температуре 515 °С.

Приготовление смазочной композиции осуществляли в цилиндрическом смесителе с механическим перемешивающим устройством с регулируемым подогревом всей наружной поверхности путем смешения НМПЭ с ПОГ при массовом соотношении 70:30 при температуре (100±5)°С и переплавлении при данной температуре в течение 180 минут при постоянном перемешивании со скоростью вращения мешалки 60 об/мин и последующим охлаждением на воздухе до застывания при постоянном перемешивании. Смазочная композиция представляют собой однородную липкую термически обратимую высококонсистентную дисперсную систему вазелинообразного вида желтого цвета, стойкую к расслаиванию. В таблице 1 приведены эксплуатационные свойства полученной смазочной композиции и промышленных аналогов.

Таблица 1- Свойства смазочной композиции и промышленных аналогов

Показатели	Предлагаемый образец	ПВК	ЦИАТИМ-205	ГОИ-54п	Метод испытания
Температура каплепадения, °С	73	не ниже 60	не ниже 65	не ниже 61	ГОСТ 6793
Пенетрация при 25°C, 0,1мм за 5сек	158	90...150	менее 165	200...245	ГОСТ 5346
Температура сползания, °С	60	менее 50	-	не ниже 48	ГОСТ 6037
Кислотное число, мг КОН/г	отс.	0,5...1	менее 0,05	0,6...0,9	ГОСТ 5985
Испаряемость, за 1 час при 100°C/150°C	0/0	0/0	1/15	13/-	ГОСТ 9566
Окисляемость при 120°C за 10 ч, мг КОН/г	0,02	-	0,2	-	ГОСТ 5734
Коллоидная стабильность, % масс.	3,9	менее 4	менее 4	менее 7	ГОСТ 7142
Коррозионное воздействие на металлы (5 ч при 70°C)	выдерживает (Ст., Al, Cu)	выдерживает (Cu)	выдерживает (Ст., Al)	выдерживает (Ст., Cu)	ГОСТ 9.080

Показатели	Предлагае	ПВК	ЦИАТИМ-	ГОИ-	Метод
Содержание, механических примесей, % мас.	отсутстви е	менее 0,07	менее 0,01	менее 0,015	ГОСТ 6570
Интервал применения, °С	-25...50	-50...50	-20...50	-40...50	-

Синтезированная смазочная композиция не содержит водорастворимых кислот и щелочей, выдерживает испытания по ГОСТ 6307, выдерживает испытание защитных свойств в течение 24 часов при 50°С по ГОСТ 9.054 (метод А). Проявляют хорошие адгезионные и консервационные (защитные) свойства, химическую стойкость, водо и морозостойкость. Анализ химической стойкости по ГОСТ 21068 показал, что в течении 30 суток образец, погруженный в 10%-ные водные растворы соляной и серной кислот, щелочи и соли не подвержен изменению массы и внешнего вида (отсутствуют трещины, вздутия, отслоения и др.). По большинству показателей синтезированная композиция, сходна с химически стойкой ЦИАТИМ-205, консервационной смазкой ГОИ-54п, и смазкой, защищающей от коррозии металлические изделия ПВК. Верхний температурный предел применения смазочной композиции 60°С (оценен по температуре сползания), нижний температурный предел применения определен по динамической вязкости по ГОСТ 7163 и составляет выше минус 25°С (динамическая вязкость при этих температурах близка к 1500 Па·с – максимально допустимая для смазок).

Выполнены исследования антифрикционных свойств на испытательной машине на трение ММВ-1А по схеме «три штифта (пальца) – диск». Подвижным образцом служил штифт из стали ШХ-15 закаленной с отжигом при 720°С с твердостью HRC 25-27. В качестве контртела (неподвижного образца) использовали диск из закаленной стали 45 с твердостью HRC 57. Испытания проводились при удельном давлении в зоне трения 1 МПа без пополнения смазочного материала. Штифт совершал возвратно-вращательное движение при скорости трения скольжения 2,58 см/с. На рисунке 1 показана зависимость изменения коэффициента трения от пути трения для исследуемой смазочной композиции в сравнении с антифрикционной смазкой Солидол Ж (ГОСТ 1033) с температурой каплепадения 84°С.

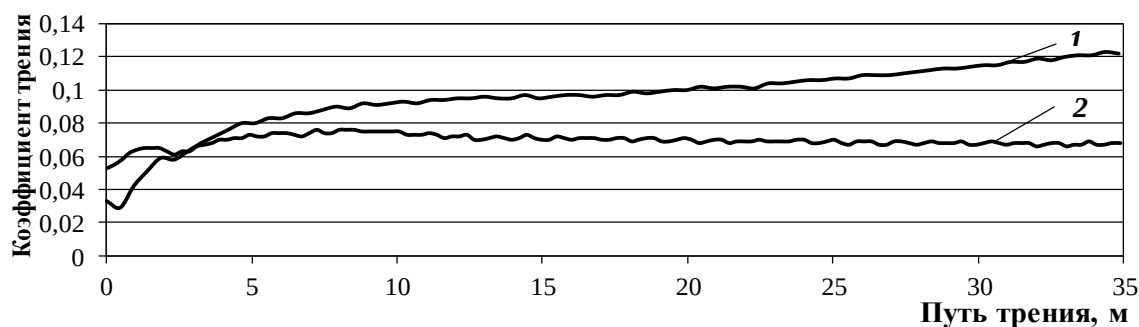


Рисунок 1 - Зависимость изменения коэффициента трения от пути трения: 1 -Смазочная композиция на основе НМПЭ и ПОГ, 2- Солидол Ж

Результаты анализа антифрикционных свойств, позволили установить, что до прохождения 2,8 м пути трения синтезированная смазка показывает более низкий коэффициент трения, чем Солидол Ж, однако при увеличении пути трения коэффициент трения возрастает и по прошествии 34,8 м пути зарегистрировано «сухое» трению, вероятно, обусловленное возрастанием температуры в узле трения расплавлением образца и его смыванием с пар трения [4]. Исходя из этого, предлагаемая композиция не рекомендуется к применению в качестве антифрикционной смазки.

Таким образом, по комплексу физико-химических и эксплуатационных свойств синтезированная смазочная композиция отвечают требованиям, предъявляемым к химически стойким, консервационным и защитным смазкам, при этой исходные компоненты для их приготовления дешевле промышленно производимых аналогов (в сравнении со смазкой ЦИАТИМ-205 стоимость в 2 раза ниже).

ЛИТЕРАТУРА

1. Современные альтернативные направления промышленного использования низкомолекулярного полиэтилена / Булавка Ю.А., Петровская Ю.С., Шибордина В.С. // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В, Промышленность. Прикладные науки. - 2017. - № 11. - С. 103-110.
2. Получение композиционных материалов на основе отходов нефтехимии и нефтепереработки/ Булавка Ю. А., Покровская С.В., Петровская Ю. С., Шибордина В.С., Сыцевич В. И.// Нефтехимический комплекс. Научно-технический бюллетень. Приложение к журналу «Вестник Белнефтехима» - №1(16) – 2017г.- С.10-12

3. Нефтяные композиции на основе низкомолекулярного полиэтилена/ Булавка Ю. А., Покровская С. В., Сыцевич В. И., Ширабордина В.С., Петровская Ю.С.// Наука и инновации–2017г. –Т. 6. –№ 172. –С. 31-33.

4. Смазочная композиция на основе отходов нефтехимии для консервации техники /Булавка Ю.А.// Инновационные технологии в машиностроении [Электронный ресурс] : электронный сборник материалов международной научно-технической конференции, посвященной 50-летию Полоцкого государственного университета, Новополоцк, 19-20 апр. 2018 г. / Полоцкий государственный университет; под. ред. чл.-корр., д-ра техн. наук, проф. В. К. Шелега; д-ра техн. наук, проф. Н. Н. Попок. – Новополоцк, 2018. - С.167.

А.А. Попов¹, Ю.В. Шубин^{1,2}, П.Е. Плюснин^{1,2}

¹ ИНХ СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНЫХ СПЛАВОВ В СИСТЕМАХ Cu-Au, Cu-Pd, Co-Pt, Ni-Pt

Получение сплавов платиновых металлов с другими переходными элементами является одним из важных направлений исследований и разработок в области приготовления катализаторов и новых функциональных материалов. Добавление второго компонента позволяет уменьшить содержание благородного металла в сплаве, модифицировать электронную структуру активных частиц катализатора и, в результате, снизить стоимость катализатора.

Сплавы платиновых металлов в наноразмерном состоянии (наносплавы) обладают рядом интересных физических и химических свойств, обусловленных размерным эффектом. Такие материалы обладают высокой каталитической активностью, проявляют плазмонный резонанс, в ряде случаев демонстрируют высокую коэрцитивную силу и магнитную восприимчивость.

Одним из путей расширения областей применения наносплавов является формирование в их кристаллической решетке упорядоченной сверхструктуры, свойственной интерметаллидам. Так, на ряде примеров показано, что интерметаллиды обладают электрокаталитической активностью, превосходящей активность неупорядоченных сплавных частиц.

В представленной работе разработана методика приготовления и испытана активность в процессе электрохимического восстановления кислорода катализаторов на основе интерметаллидных наносплавов Cu-Au, Cu-Pd, Co-Pt, Ni-Pt, нанесенных на поверхность углеродного носителя.

Для получения наносплавов применялась пропитка углеродного носителя раствором соединений металлов с последующей сушкой и восстановительным термолизом. Данная методика позволяет получить образцы катализаторов, активными компонентами которых являются сплавные упорядоченные и неупорядоченные частицы. В качестве альтернативы катализаторы были также приготовлены с использованием single-source предшественника $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Pt}(\text{NO}_2)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Показано, что интерметаллидные частицы проявляют повышенную каталитическую активность по сравнению с неупорядоченными твердыми растворами.

УДК 544.6:546.723:546.41:66.087.4

К.А. Иншакова, В.А. Бродский, Г.И. Канделаки
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

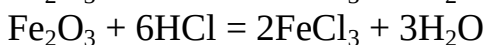
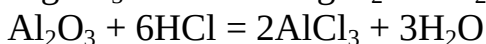
ОЧИСТКА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ

В настоящее время хлорид кальция применяется в самых разнообразных сегментах химической, нефтехимической, строительной и горнорудной отраслях промышленности. Хлорид кальция получают растворением карбонатной породы в соляной кислоте, с последующей нейтрализацией кислого раствора хлористого кальция известковым молоком с последующим осветлением, отстаиванием и фильтрованием шлама хлористого кальция [1]. Растворение карбонатной породы в соляной кислоте относится к экзотермическим реакциям, происходит по следующим реакциям:

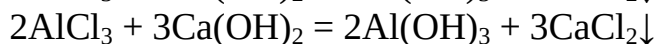
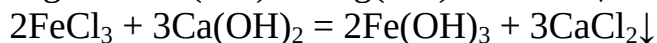
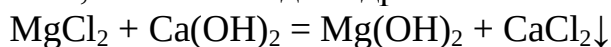
Основные:



Побочные:



На стадии нейтрализации кислого раствора хлористого кальция известковым молоком выводятся образовавшиеся ионы магния, алюминия, железа в виде гидроокисей:



Далее идет осветление раствора хлористого кальция с добавлением флокулянтов с последующим отстаиванием. Ионы железа (III) являются основным загрязняющим компонентом целевого продукта.

Исследован процесс очистки высококонцентрированного раствора хлорида кальция от ионов железа (III) методом электрофлотации [2,3]. Определяющей стадией процесса электрофлотационного извлечения ионов металлов из водных растворов является формирование дисперсной фазы. Наиболее эффективным способом извлечения ионов металла является выделение их в виде малорастворимых гидроксидов или оксидов. Электрофлотационный процесс характеризуется высокой степенью извлечения ионов металлов и малой продолжительностью процесса при использовании флокулянтов и ПАВ [3,4].

Цель работы заключается в оптимизации условий перевода ионов железа (III) в форму малорастворимых соединений в высококонцентрированном растворе хлорида кальция с их последующим извлечением методами электрофлотации и фильтрации с использованием ПАВ и флокулянтов различной природы.

Степень извлечения (α , %) рассчитывалась как отношение разности исходной и конечной концентрации металла в растворе к исходной концентрации в процентном выражении.

Оптимальное значение pH среды для извлечения гидроксида железа из раствора хлорида кальция не превышает 6,5. В этом случае степень извлечения малорастворимых соединений железа (III) методами электрофлотации с последующей фильтрацией достигает 94%.

Установлено влияние природы флокулянтов и ПАВ на эффективность электрофлотационного процесса. Результаты эксперимента на примере двух флокулянтов и ПАВ, оказывающих наибольшее положительное влияние на эффективность извлечения для добавок анионного, катионного и неионогенного типов, представлены в таблицах 1 и 2.

Условия эксперимента: $C(\text{Fe}^{3+}) = 50$ мг/л; $C(\text{CaCl}_2) = 300$ г/л; $i_v = 0,4$ А/л, pH = 6,5, $\tau = 30$ мин.

Таблица 1 – Влияние природы флокулянтов на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Fe^{3+}

Добавки		Степень извлечения α , %	
		Электрофлотация	Электрофлотация с последующей фильтрацией
Без добавки		5	94
Катионные флокулянты	Zetag 8105	65	98
	C 496	84	92
Анионные флокулянты	Praestol 2530	90	98
	M 345	78	95
Неионогенные флокулянты	Ferrocyl 8737	81	90
	Praestol 2500	78	92

Введение анионного флокулянта (Praestol 2530) в раствор содержащий малорастворимые соединения железа (III) при pH=6,5 (табл. 1), позволяет повысить степень извлечения до 98%, что является наилучшим результатом среди всех исследованных флокулянтов. Аналогичный результат достигается при введении амфотерных ПАВ (Бетапав АП.45, Бетапав А1214.30), степень извлечения так же достигает 98% через 30 минут после начала процесса (табл. 2).

Таблица 2 – Влияние ПАВ различной природы на эффективность электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений Fe^{3+}

Добавки		Степень извлечения α , %	
		Электрофлотация	Электрофлотация с последующей фильтрацией
Без добавки		5	94
Катионные ПАВ	Септапав	25	91
	Катинол	9	81
Анионный ПАВ	NaDDS	1	90
Амфотерный ПАВ	Бетапав А1214.30	88	98
	Бетапав АП.45	93	98
Неионогенный	Синтанол	10	89

ПАВ	АЛМ-10		
	ПЭО-1500	79	92

Концентрации вводимых добавок различной природы достигали 5 мг/л. На производстве добавляют флокулянты с концентрацией 0,1 – 2 г/л [1].

На рисунках 1 и 2 представлены кинетические зависимости степени электрофлотационного извлечения ионов железа (III) из раствора хлорида кальция (300 г/л) в присутствии флокулянтов (рис.1) и ПАВ (рис. 2). На графиках представлены кривые, характеризующие процесс без добавок (крив. 1), в присутствии добавок, показавших лучший результат (кривая 3), а также в добавок с природой, отличной от добавок, показавших лучший результат (кривая 2).

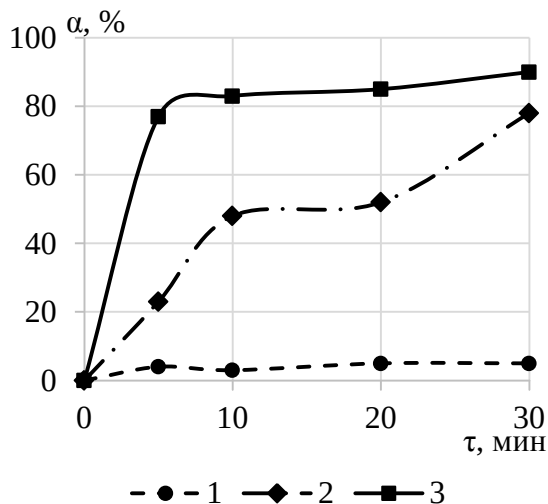


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения от продолжительности процесса электрофлотации и содержания флокулянта (5 мг/л):
1 – без добавки, 2 – Praestol 2500, 3 – Praestol 2530

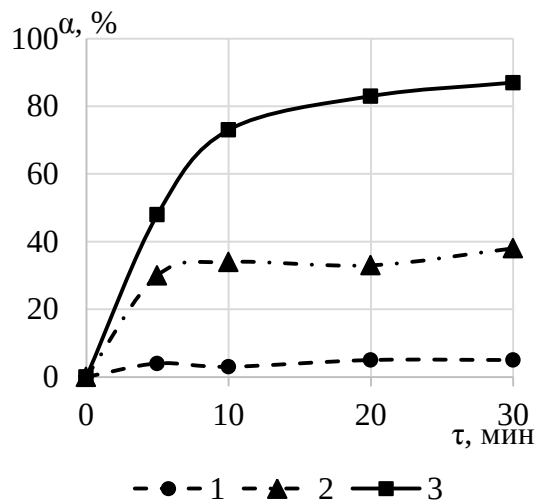


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения от продолжительности процесса электрофлотации и содержания ПАВ (5 мг/л):
1 – без добавки, 2 – ПЭО 1500, 3 – Бетапав А1214.30

Таким образом, показано, что метод электрофлотации с последующей фильтрацией является эффективным для очистки хлорида кальция от ионов железа (III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.583.21.0068 от 22 ноября 2017 г., Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI58317X0068.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент РФ 2601332. Способ производства высокочистого раствора хлористого кальция. С.Г. Меркушов, Н.Ф. Воробьев; Заявл. 20.02.2016 Бюл. №5. Оpubл. 10.11.2016 Бюл. №31;
2. Лукашевич О.Д., Патрушев Е.И. Очистка воды от соединений железа и марганца: проблемы и перспективы // Химия и химическая технология. – 2004. – том 47 вып.1 – с. 66-70;
3. Колесников В.А., Ильин В.И. др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. – М.: Химия, 2007, 304 с;
4. Колесников В.А. Ильин В.И. Экология и ресурсосбережение в электрохимических производствах. Механические и физико-химические методы очистки сточных вод. – М.: РХТУ. Издат. Центр, 2004. – 220 с.

УДК 621.357, 620.187

А.В. Романовская, магистрант,
В.В. Жилинский, доцент, канд. хим. наук,
А.А. Черник, доцент, канд. хим. наук
БГТУ, Минск

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ

В настоящее время одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в области модификации поверхности конструкционных материалов является нанесение на различные основы композиционных электролитических покрытий (КЭП), показывающих высокие физико-механические и электрохимические свойства [1, с. 96]. Композиционные покрытия представляют собой металлическую матрицу, в данном случае, из меди, содержащую дисперсную фазу, в частности, твердые и сверхтвердые частицы. Такие покрытия, как правило, обладают повышенными физико-механическими характеристиками и износостойкостью. В начале 80-х годов XX столетия была обнаружена возможность введения в состав покрытия ультрадисперсных алмазов (УДА) методом соосаждения УДА с металлами при их химическом или электрохимическом восстановлении из водных растворов. Использование УДА в качестве композиционного материала в электрохимических и химических металл-алмазных покрытиях приводит к повышению их

износостойкости, существенной адгезии, резкому снижению коэффициента трения [2, с. 690].

Метод электрохимического осаждения проще в реализации, не требует сложного оборудования, не снижает прочности алмазного зерна из-за нагрева, имеется возможность покрывать изделия любой формы, есть возможность получить высокую концентрацию алмазного зерна в рабочем слое инструмента [3, с. 51].

В данной работе для перемешивания раствора использовали электрические мешалки. Режим перемешивания определяли опытным путем - скорость перемешивания выбирали такую, которая обеспечивала бы равномерное распределение дисперсной фазы по объему электролита.

Используемые УДА представляют собой частицы, близкие по форме к сферическим или овальным (рис. 1). Такие частицы могут образовывать устойчивые системы в электролитах [4, с. 61].

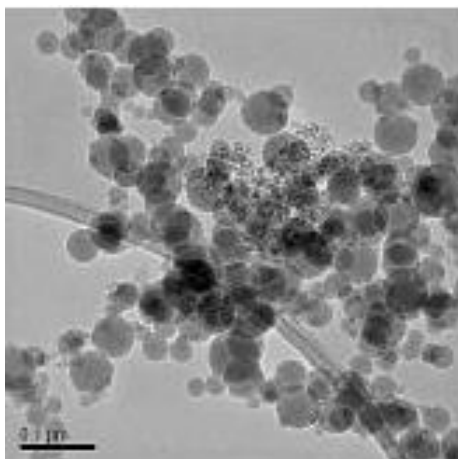


Рисунок 1 – Общий вид частиц наноалмазов

Во время осаждения взвешенные частицы УДА взаимодействуют с поверхностью растущего покрытия благодаря гидродинамическим, электростатическим и молекулярным силам. Этот процесс приводит к созданию композиционного покрытия. Методами ИК-спектроскопии удалось выяснить, что частицы УДА внедряются в металлическую матрицу. Частицы УДА, в отличие от обычных мелкодисперсных порошков, являются не наполнителями, а скорее специфическими структурообразующими элементами. В связи с тем, что размеры их чрезвычайно малы (от 4 до 6 нм), содержание их в покрытии обычно невелико – от 0,1 до 1,5 %.

УДА сочетают в себе свойства одного из самых твердых веществ в природе (рис. 2), способных участвовать в химических и электрохимических процессах [4, с. 108].

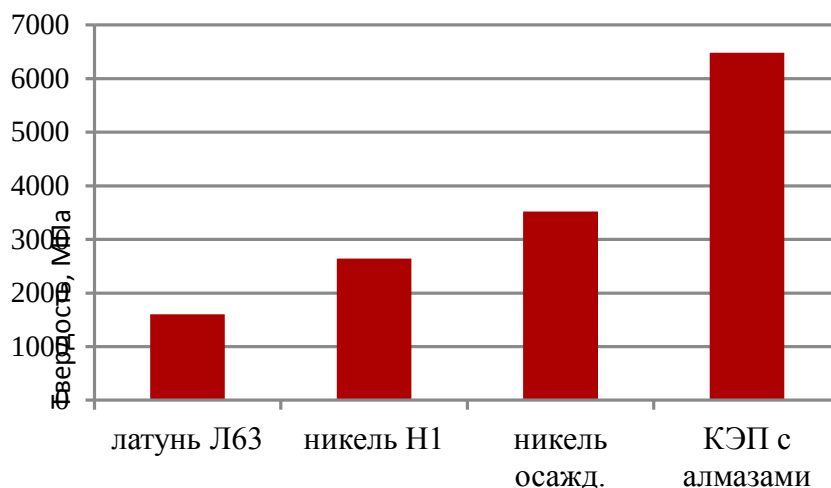
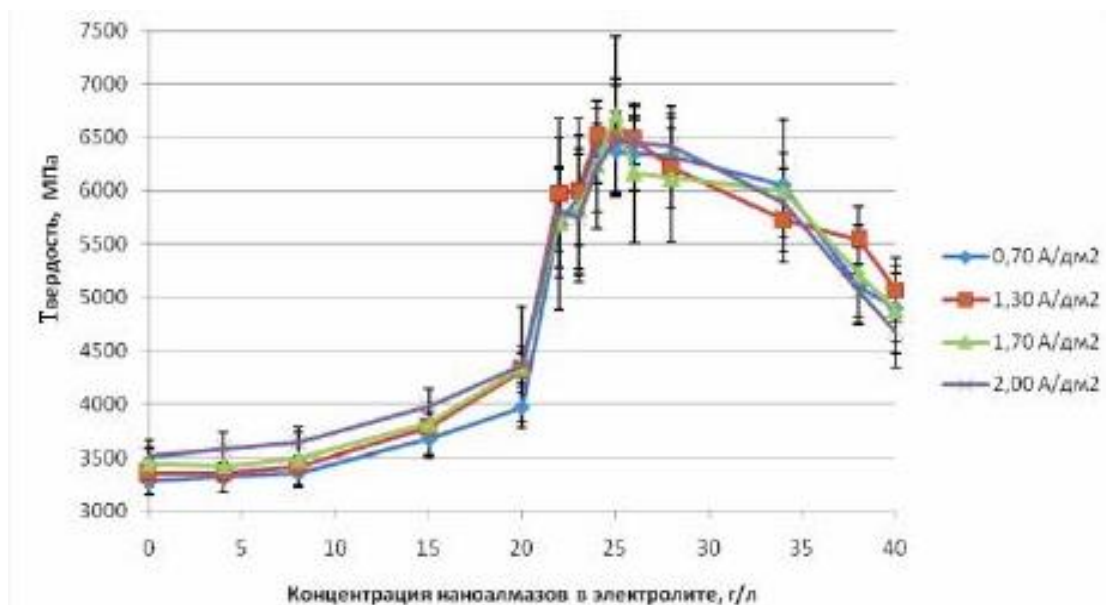


Рисунок 2 – Твердость некоторых материалов, применяемых в гальванотехнике

На рисунке 3 представлены зависимости твердости КЭП от концентрации в электролите при различных плотностях тока [4, с. 73].



Р

Рисунок 3 – Зависимости твердости КЭП от концентрации в электролите при различных плотностях тока

Увеличение концентрации УДА до 24-26 г/л в электролите приводит к росту твердости КЭП. Если продолжить повышать концентрацию, то это приведет к увеличению количества

агломератов. Образование агломератов наноалмаза приводит к снижению их подвижности в электролите и уменьшению вероятности закрепления агломерата, обладающего размером большим, чем критический размер агломерата, который при заданной плотности тока может быть закреплен слоем меди в прикатодной области. Из-за этого происходит уменьшение твердости КЭП. В ходе эксперимента использовали плотность тока $1,00 \text{ А/дм}^2$. Из литературных источников известно, что повышение плотности тока до $2,00 \text{ А/дм}^2$ не оказывает сильного влияния на твердость КЭП. Установлено, что значительное повышение плотности тока приводит к увеличению твердости КЭП из-за того, что с ростом плотности тока увеличивается критический размер агломерата, который может быть закреплен слоем меди в прикатодной области, но в процессе эксперимента выполнялось ограничение по току осаждения, которое было связано с качеством покрытия – его минимальной дефектностью (дендритообразование). При использовании плотностей тока больше $1,00 \text{ А/дм}^2$ происходит в некоторых случаях образование дендритов и/или увеличение внутренних микронапряжений в структуре покрытия. Поэтому большие плотности тока используются крайне редко для сульфатных электролитов за исключением скоростного осаждения тонких слоев меди.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают многочисленные литературные данные преимущественно по процессу хромирования и никелирования по повышению микротвердости и износостойкости, уменьшение пористости, повышение антикоррозионных свойств, что в большей или меньшей степени свойственно для любых металл-алмазных покрытий.

Наибольшее влияние УДА оказывает на повышение износостойкости. Микротвердость покрытий увеличивается практически для всех металлов, но увеличение это не столь значительно – обычно в пределах 30-50% от номинальной. Снижение пористости покрытий и, соответственно, повышение коррозионной стойкости более значительно; это позволяет предположить, что частицы УДА не только адсорбируются на растущих кристаллах, уменьшая их размеры, но кроме этого заполняют поры, снижая, таким образом, пористость.

Повышение концентрации УДА до 15-20 г/л позволяет в 10-15 раз увеличить износостойкость этих покрытий. Во всех исследованных процессах удалось добиться существенного повышения потребительских свойств полученных покрытий.

В результате эксперимента было получено медное покрытие толщиной 20 мкм из стандартного электролита Уотса. Концентрация УДА в электролите составила 15 г/л. Выход по току меди – 99%. В качестве анодов были использованы медные пластины марки М0.

Введение УДА в кислый электролит меднения привело к получению беспористых медных покрытий, в 1,5 раза выросла микротвердость, в 2 раза возросла эластичность покрытия, износ уменьшился в 9-10 раз, во много раз возросла коррозионностойкость, рассеивающая способность электролита с УДА возросла в 3 раза.

Из представленного материала очевидно, что применение УДА имеет большие перспективы в гальванотехнике. Необходимы усилия многих исследователей для того, чтобы разобраться в механизме влияния этой добавки на гальванические процессы. В наших исследованиях затронуты лишь некоторые аспекты этой проблемы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чаевский В.В, Дроздович В.Б. Изучение состава и структуры Ni- и Cr- композиционных электролитических покрытий, содержащих углеродные наноматериалы на стали / // Труды БГТУ, 2010. – Вып. 18, Сер. 6. Физ.-мат. науки и информатика. – С. 96-98.
2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии, 2001. – Т. 70, № 7. – С. 687-708.
3. Дисперсное упрочнение наночастицами алмазного композиционного электрохимического покрытия / Н.И. Полушин [и др.] // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011. – № 4. – С. 49-53.
4. Маслов, А.В. Разработка композиционных связок импортозамещающего алмазно-гальванического инструмента, упрочненных нанодисперсными порошками алмаза и оксида алюминия: дис. ... к-та техн. наук: 05.016.06 / Н.И. Полушин. – Москва, 2015. – 145 л.

СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Электрохимическое оксидирование (анодирование) – процесс нанесения оксидной пленки на поверхность металлов, сплавов, полупроводников. Пленка защищает изделие от коррозии, обладает электроизоляционными свойствами, служит хорошим основанием для лакокрасочных покрытий, используется в декоративных целях. Оксидная пленка может быть выращена на различных металлах: алюминии, ниобии, тантале, титане, цирконии и т.д. Для каждого из этих металлов существуют свои условия проведения процесса. Толщина и свойства пленки зависят от конкретного металла. Алюминий уникален в своем роде, так как в дополнение к тонкому оксидному слою, сплавы алюминия в определенных кислотных электролитах образуют толстые оксидные пленки, имеющие высокопористую структуру [1-2].

В последнее время всё чаще рекомендуется использовать при анодировании импульсную подачу тока. Подобная схема дает особые преимущества в случаях, когда требуется использование тока высокой плотности или при обработке сплавов с высоким содержанием меди. Пленки, полученные при анодировании с использованием импульсного тока, обладают повышенной коррозионной стойкостью и сопротивлением истиранию [3].

Для формирования пленок методом высоковольтного электрохимического оксидирования, согласно модели Келлера [4, 5], был создан блок управления источника питания, работающий по аналоговой схеме на тиристорной основе. Формирующиеся импульсы тока представляют пилу с максимальным напряжением на пике 520В. Использование импульсов различной формы и длительности позволяет увеличить скорость роста оксидной пленки до 3 раз, а также повысить микротвердость и коррозионную стойкость [6].

В качестве электролитов используются растворы органических кислот концентрацией от 3 до 20% масс. Формируемые оксидные слои имеют следующие параметры: микротвердость до 8,4 ГПа, толщина до 70 мкм в зависимости от типа сплава алюминия и добавок в

электролите. Применение качественной предварительной подготовки и полирования поверхности алюминиевого изделия позволяет сохранить исходную шероховатость поверхности на оксидном слое. При этом шероховатость самого оксидного слоя достигает 0,05 мкм [7, 8].

Таким образом, метод высоковольтного электрохимического оксидирования обеспечивает высокие физико-механические свойства оксидных пленок и характеризуется низким энергопотреблением, что делает его конкурентно способным среди других методов оксидирования алюминия (таблица).

Таблица – Свойства пленок анодного оксида алюминия в зависимости от метода получения

	Высоковольтное электрохимическое оксидирование (ВВЭО)	Электрохимическое оксидирование	Микродуговое оксидирование (МДО)
Максимальная толщина, мкм	120	50	200
Напряжение пробоя, В	>2000	600-900	>2000
Твердость, ГПа	8,4	3,6	20
Коррозионная стойкость, ч	1200	500	2000
Энергопотребление, КВт (толщиной 40 мкм)	~0,26	~0,12	~4,6

Дальнейшие перспективны в направлении повышения функциональных свойств покрытий металлоизделий является применение специализированных источников питания и составов электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хенли, В.Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов/ В.Ф. Хенли. – Пер. с англ. Под ред. Синявского В.С. – М.: Металлургия. 1986. –С. 14–39.
2. Белов, А.Н. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия / А.Н. Белов, С.А. Гаврилов, В.И. Шевяков // Российские нанотехнологии. – 2006. –Т.1. – С. 223–227.

3. Juhl, A. A New Approach to Pulse Anodizing. Decreasing energy Consumption/ A. Juhl // Increasing Productivity World Congress; 6th, Aluminium two thousand, Italy, – 2007.

4. Рамазанова, Ж. М. Получение износостойких функциональных оксидных покрытий на сплавах алюминия методом микродугового оксидирования / Функциональные покрытия и обработка поверхности / Ж. М. Рамазанова, А. И. Мамаев // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – Т. 2. – С. 67–69.

5. Paternarakis, G. Interpretation of the promoting effect of sulphate salt additives on the development of non-uniform pitted porous anodic Al_2O_3 films in H_2SO_4 electrolyte by a transport phenomenon analysis theory / G. Paternarakis, K. Moussoutzanis // Corrosion science. – 2002. – Т. 44. – №. 8. – С. 1737–1753.

6. Паршуту А.А., Багаев С.И., Паршуту А.Э., Сергеев С.Е., Чекан Н.М. Метод высоковольтного электрохимического оксидирования алюминия. / VI международная научно-техническая конференция. Современные методы и технологии создания и обработки материалов, Минск 14-16 сентября 2011, в 3 кн., Кн.2, С. 294-298;

7. Чекан, Н.М. Композиционный материал для узлов бессмазочного трения космических аппаратов / Н.М. Чекан, С.И. Багаев, И.П. Акула, А.А. Паршуту // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Я. Купалы. Серыя 6, Тэхніка. – 2013. – № 1. – С. 24–32.

8. Соколов, Ю.В. Исследование оксидных пленок, полученных методом высоковольтного электрохимического оксидирования / Ю.В. Соколов, В.А. Кукареко, А.А. Паршуту // Металлургия: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск: БНТУ, 2014. – Вып. 35. – С. 199–207.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>И.В.Войтов</i> Вклад научных исследований БГТУ в развитие электрохимических технологий.....	8
<i>А.Б. Ярославцев, И.А. Стенина</i> Мембранные материалы для электрохимических источников тока.....	10
<i>О.Б. Гирин</i> Явление электрохимического фазообразования металлов и сплавов через стадию пере-охлажденного жидкого состояния и направления его использования.....	15
<i>С.А. Кузнецов</i> Электрохимические методы в солевых расплавах для создания функциональных материалов, наноматериалов и новых соединений.....	23
<i>М.А. Плетнев</i> Кооперативные эффекты в анодном растворении железа.....	26
<i>Л.С. Цыбульская, С.С. Перевозников</i> Функциональные, защитно-декоративные и светопоглощающие покрытия на основе никеля.....	30
<i>С.А. Жданок, А.С. Жданок</i> Применение углеродных наноструктурированных материалов в свинцово-кислотных аккумуляторах.....	35
<i>Д.В. Мазурова, А. А. Абрашов, Н. С. Григорян, Т. А. Ваграмян, Д.Д. Сарлыбаева</i> Низкотемпературный раствор кристаллического фосфатирования.....	38
<i>Л.С. Цыбульская, С.С. Перевозников, А.М. Лойша, В.С. Шендюков, В.А. Кукареко</i> Влияние термической обработки на структуру и свойства химически осажденных покрытий Ni-P.....	42
<i>А.Н. Серов, А.В. Химица, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, Н.В. Демчишина</i> Соосаждение меди и цинка из щелочных бесцианидных электролитов.....	46
<i>Е.А. Щербина, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян</i> Электроосаждение черных функциональных по-крытий.....	50
<i>П.Н. Белкин, С.А. Кусманов, С.А. Силкин, Б.Л. Крит, В.С. Белкин</i> Анодное электролитно-плазменное бороазотирование малоуглеродистой стали.....	53
<i>А.В. Павлов, Т.Н. Ефимова</i> Особенности нанесения никель-вольфрамового сплава на металлизированную ткань.....	57
<i>Н.В. Тарасова</i> Технологические методы наноструктурирования гальванических покрытий.....	61
<i>Е.А. Архипов, Н.С. Григорян, Д.А. Шувалов, Д.А. Жирухин, К.Н. Смирнов, Т.А. Ваграмян</i> Универсальная органическая композиция добавок для процесса кадмирования в бесцианидных электролитах.....	66
<i>Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов</i> Перспективные электролиты для гальванического осаждения сплавов цинка с кобальтом и никелем.....	69
<i>Р.В. Якушин, В.А. Колесников, В.А. Бродский, А.В. Перфильева, А.В. Чистилинов</i> Применение разряда с жидким катодом в целях проведения окислительной деструкции органических веществ в стоках производства электронной техники...	71
<i>А.А. Майзелис, В.М. Артеменко</i> Электроосаждение сплава Zn-Sn из полилигандного электролита.....	74
<i>В.С. Нисс, Ю.Г. Алексеев, А.Ю. Королёв, А.Э. Париуто, Г.М. Сенченко, А.Л. Гончаревич</i> Разработка процессов электрохимического полирования, глянцеваия и удаления заусенцев на сталях машиностроительного назначения с высокой концентрацией углерода в многокомпонентных электролитах на основе органических растворителей.....	79
<i>Ю.Г. Алексеев, А.Ю. Королёв, А.Э. Париуто, В.С. Нисс, Е.В. Сорока</i> Источник питания для исследования процессов комплексного электрохимического и электролитно-плазменного воздействия в управляемых импульсных униполярных режимах миллисекундной длительности.....	82
<i>А.С. Камышева</i> Оценка безопасности труда на гальванических производствах.....	86

<i>А.А. Косарев, А.А. Калинкина, А.Ф. Жуков, Т.А. Ваграмян</i> Исследование возможностей получения медных покрытий в сквозных отверстиях печатных плат.....	88
<i>А.А. Чернышев, А.Е. Новиков, А.С. Шмыгалев, А.В. Исаков, Ю.П. Зайков</i> Электроосаждение ренийевого покрытия из хлоридного электролита.....	92
<i>М.А. Симонова, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян</i> Адгезионные керамические нанопокрyтия на магниевых поверхностях.....	97
<i>А.А. Абрашов, А.А. Спиридонова, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, Н.Д. Рахчеева</i> Бесхроматная пассивация цинковых поверхностей в растворах на основе соединений редкоземельных металлов.....	100
<i>В.В. Жилинский, В.В. Чаевский, А.А. Касач, Т.Н. Филипович</i> Исследование структуры и свойств дуплексных Ni-дна/Ni-покрытий на твердом сплаве.....	103
<i>Л.К. Кушнер, А.А. Касач, И.И. Курило, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль</i> Электролиз сплава медь-олово импульсным током.....	108
<i>Е.С. Соболева, А.А. Павлов, Д.О. Губанова</i> Исследование трибологических свойств новых покрытий, имеющем в своем составе фторопласт.....	112
<i>И.А. Козлов, С.С. Виноградов</i> Технология плазменного электролитического оксидирования деталей из магниевых сплавов.....	114
<i>А.В. Жиров, С.Ю. Шадрин</i> Особенности теплообмена при анодном электролитно-плазменном полировании сталей.....	116
<i>А.В. Склярeнко</i> Современные технологии для гальвано-химических производств.....	120
<i>П.Б. Кубрак, А.А. Черник, Я.А. Савко</i> Исследование процесса электрополирования сплавов алюминия в нестационарных режимах электролиза.....	124
<i>П.Б. Кубрак, А.А. Черник, В.А. Корнева</i> Исследование процесса полирования меди в электролитах, не содержащих соединений хрома (VI), с использованием нестационарного электролиза.....	126
<i>В.В. Яскедьчик, И.М. Жарский, А.А. Черник</i> Влияние ультразвукового поля на седиментационную устойчивость наноалмазных частиц.....	129
<i>С.Л. Радченко, И.И. Курило, Ю.С. Радченко</i> Керамические пигменты на основе ванадийсодержащих отходов.....	132
<i>Е.П. Гришина, Н.О. Кудрякова, Л.М. Раменская</i> Бис(трифторметилсульфонил)имидные ионные жидкости как электролиты для электрохимических накопителей энергии.....	134
<i>И.А. Стенина, Р.Р. Шайдуллин, А.В. Десятов, Ярославцев А.Б.</i> Композиты на основе титаната лития и углеродных наноматериалов, как анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов.....	136
<i>Sv. Pershina, Ev; Il'ina, K. Druzhinin</i> Li _{1.5} Al _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃ glass-ceramics as solid electrolyte for lithium batteries: conductivity and stability versus lithium.....	138
<i>Е.Ю.Евицк, А.В.Шиховцева, Е.А.Сангинов, В.Г.Колмаков, О.В.Бушкова, Ю.А.Добровольский</i> Твердотельный литий-ионный аккумулятор на основе LiFePO ₄ , литированной формы мембраны NAFION и Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	140
<i>И.С. Макеева, Б.П. Мазур</i> Оксидный электродный материал для литиевых источников тока.....	141
<i>Е. А. Морхова</i> Моделирование Ag ⁺ -проводимости в S(Se)-содержащих неорганических соединениях.....	146
<i>Р.Д. Апостолова</i> Ванадат калия, полученный как гель, в редокс-реакции с литием.....	149
<i>А.Р. Кузнецова, И.В. Есарев, Ю.В. Суровикин, Д.В. Агафонов</i> Модификации технического углерода как перспективные электродные материалы для суперконденсаторов.....	153
<i>Ю.О. Малькова, В.А. Бродский</i> Очистка сточных вод производств свинцово-цинковых аккумуляторов методом электрофлотации с применением коагулянтов..	155

<i>Е.В. Никитина, Н.А. Казаковцева, Э.А. Карфидов, С.С. Хвостов</i> Коррозия стали ЭП823 в расплавах хлоридов щелочных металлов, содержащих добавки CeCl_3 , NdCl_3 и PbCl_2	159
<i>Е.П. Гришина, Н.О. Кудрякова, Л.М. Раменская</i> Золь-гель Al_2O_3 - покрытия для защиты низколегированной стали от коррозии.....	162
<i>Н.А. Козлова, В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Я.С. Шадрин, В.И. Копылов</i> Электрохимические исследования коррозионной стойкости мелкозернистых алюминиевых сплавов системы Al-Mg.....	165
<i>V.I. Vorobyova, M.I. Skiba, O.M. Trusoborodska</i> The electrochemical behaviour of environment-friendly inhibitors in corrosion control of carbon steel in neutral solution...168	168
<i>С.С. Виноградова, Е.В. Плешкова, А.Н. Ахметова</i> Динамика локального растворения нержавеющей стали в хлоридных растворах на начальной стадии зарождения питтингов.....	170
<i>С.Д. Цыбуля, В.Г. Старчак, К.Н. Иваненко, И.А. Костенко, Н.П. Буяльская</i> Защита стали от коррозии при действии электромагнитного поля.....	174
<i>Д.О. Шагова, А.А. Абрашов, Е.А. Желудкова, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян</i> Бесхроматная пассивация оцинкованных изделий в молибдатных растворах.....	180
<i>А.А. Спиридонова, К.А. Бессонова, А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян</i> Защитные гидрофобные покрытия на сплаве алюминия АМг6.....	183
<i>В. Г. Матыс, В. А. Аиуико</i> Бесхромовая пассивация гальванических цинковых покрытий.....	186
<i>В.Д. Калугин, М.В. Кустов, В.В. Тютюник, Ю.И. Редькин, Л.Н. Пивень, О.В. Сидоренко</i> Коррозионно-электрохимическое растворение сплавов алюминия в растворах различного состава и технологических параметров процесса в условиях контролируемого массопереноса.....	189
<i>Ю.А. Климош, И.И. Курило, Д.С. Харитонов, С.Е. Баранцева</i> Влияние природы наполнителя на коррозионные свойства разделительных покрытий.....	193
<i>Ю. А. Егорова, И.М. Жарский, А.А. Черник</i> Поверхность анодно-оксидного покрытия при добавлении поверхностно-активных веществ.....	194
<i>Т.Н. Воробьева, О.Н. Врублевская, А.А. Кудачко, М.Г. Галуза</i> Преимущества и проблемы процессов электрохимического осаждения сплавов олова из гликолевых электролитов.....	196
<i>В.А. Меджидзаде, С.Ф. Джафарова, С.П. Мамедова, С.Д. Дадашова, А.Ш. Алиев</i> Электрохимическое получение полупроводниковых тонких пленок халькогенидов металлов.....	200
<i>S. Karpushenkov, M. Serdechnova, L. Karpushenkava, M. Starykevich, M.G.S. Ferreira, T. Hack, M.H. Luzviuk, I. Zobkalo, C. Blawert, M. Zheludkevich</i> Plasma electrolytic oxidation of psa pre-anodized AA2024 alloy.....	202
<i>У.М. Курбанова, Р.Г. Гусейнова</i> Электросинтез тонких пленок никеля с молибденом.....	203
<i>А.П. Мухачев, В.Г.Нефедов, Е.А. Харитонов, К. Микита</i> Получение циркония для атомной энергетики методом электролиза расплавленных солей.....	205
<i>Б.И. Байрачный, Ю.А. Желавская, А.И. Пилипенко, Н.А. Руденко</i> Использование сплавов алюминия для электрохимического получения водорода из щелочно-хлоридных растворов.....	209
<i>Н.Н. Костюк, Т.А. Дик, В.Л. Широкий, И.И. Винокуров</i> Температурная зависимость выходов по току бис-ацетилацетонатов кобальта, меди, железа.....	213
<i>Т.С. Кулошвили, Т.Н. Останина, В.М. Рудой, А.Б. Даринцева</i> Влияние состава электролита на электроосаждение никелевых пен.....	215
<i>Л.В. Ляшок, В.П. Гомозов, С.Г. Дерибо, С.А. Водолажченко</i> Исследование физико-химических свойств пористого оксида ниобия.....	219
<i>Е.С. Рутковская, И.Х. Шахин, С.А. Лещенко, Я.Ф. Михайлов</i> Активация графита в газодиффузионных электродах.....	223

<i>С.В. Якубовская, А.А. Корбит, Е.П. Ходан</i> Механизм формирования композиционных электрохимических покрытий железо-никель-углерод.....	228
<i>О. Л. Смирнова, А. И. Пилипенко, Б. В. Осипа; А. А. Вовк; Д. А. Ковальский</i> Электрохимический синтез цитрата серебра в растворе лимонной кислоты.....	232
<i>А.Ю. Бровин, А.В. Басанец, А.Д. Белошапка</i> Модернизация проточного электролизера для электрохимического синтеза разбавленных растворов гипохлорита натрия на основе результатов гидродинамического моделирования....	236
<i>Н.Д. Кошель, Е. В. Смирнова, С.А. Кошель, В.И. Волкова</i> Некоторые особенности сопряженной ионной диффузии в ионитах.....	241
<i>Е.П. Гришина, Н.О. Кудрякова, К.В. Вагин, Л.М. Раменская, А.В. Агафонов</i> Гибридные ионпроводящие материалы ионная жидкость/глинистый минерал.....	244
<i>А.В. Агафонов, А.С. Краев, В.К. Иванов, А.Е. Баранчиков</i> Оксидные наноматериалы-перспективные наполнители электроореологических жидкостей и эластомеров.....	246
<i>S.N. Leonovich, D.V. Sviridov, A.L. Belanovich, L.S. Karpushenkava, S.A. Karpushenkov</i> Porous glass-ceramic material from alkali activation and sintering of clay with waste granite rubble mixtures.....	247
<i>О.В. Федорова, Ю.А. Титова А.Н. Мурашкевич</i> Нанооксиды металлов – новые катализаторы органических реакций.....	248
<i>Ю.П. Зайков, А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина</i> Получение чистого свинца электрохимическим методом.....	251
<i>M.V. Dmitrieva, E.V. Zolotukhina, E.V. Gerasimova., Dobrovolskiy Yu.A.</i> Kinetic features of mediator bioelectrocatalytic oxidation of glucose by «crude» bacterial extracts.....	254
<i>Ю.А. Деева, Т.И. Чупахина, Н.В. Мельникова, А.А. Мирзорахимов, В.В. Горин</i> Синтез, кристаллохимические параметры и диэлектрические свойства твердых растворов $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_4$	256
<i>V.I. Vorobyova, M.I. Skiba</i> “Green” synthesis of SnO_2 nanoparticles.....	259
<i>Н.А. Романюк, Н.В. Лоза, С.А. Лоза, А.Н. Коржов</i> Деминерализация кислых растворов анилина методом электродиализа.....	262
<i>А.В. Колесников, И.В. Цыганова</i> Расчеты кинетических констант разряда катионов из нейтральных и кислых растворов сульфата цинка.....	265
<i>А.В. Букато. В.В. Козлов</i> Артефакты зонда и сканера в атомно-силовой микроскопии.....	269
<i>И.В. Мацукевич, В. Фруз</i> Пористые материалы на основе оксида магния и металлических наночастиц.....	272
<i>О.В. Кислова</i> Современные тенденции развития электрохимии с применением ионных жидкостей.....	276
<i>А.В. Перфильева, В.И. Ильин, Р.В. Якушин</i> Влияние рН среды на электрокинетический потенциал, дисперсность и эффективность совместного электрофлотационного извлечения малорастворимых соединений хрома (III), никеля (II) и кобальта (II) из водных растворов.....	279
<i>Д.С. Новак, В.П. Плаван, Н.М. Березненко</i> Исследование свойств токопроводящего поверхностного слоя нанесенного на полипропиленовую основу.....	282
<i>В.В. Штефан, А.С. Епифанова, Н.А. Канунникова</i> Структурно-фазовый состав молибден- и титансодержащих покрытий.....	286
<i>М. П. Османова, Г. Г. Тульский, Л.В. Ляшок, Б. В. Павлов</i> Электрохимическое растворение псевдосплава $\text{WC} - \text{CO}$ в растворах кислот.....	290
<i>А.С. Воробьев, А.В. Исаков, А.Е. Галашев</i> Изучение стабильности кремниевых комплексов в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$	292
<i>А.Н. Коржов, С.А. Лоза, Н.А. Романюк, И.Д. Бондаренко</i> Ресурсосберегающая технология переработки кислых стоков металлургических предприятий.....	295

<i>Т.В. Галковский, Н.В. Богомазова, И.М. Жарский</i> Послойный ионный и электрохимический синтез пленочных структур на основе полупроводниковых сульфидов SN.....	297
<i>Т.В. Галковский, Н.В. Богомазова, И.М. Жарский</i> Особенности формирования пленочных структур на основе полупроводниковых сульфидов SN методом SILAR.....	301
<i>А.В. Романовская, В.В. Жилинский, А.А. Черник</i> Метод электрохимического формирования оксидных хеморезистивных слоев для газосенсорных систем.....	304
<i>А.Н. Мурашкевич, О.А. Алисиенок, Т.Ф. Кузнецова</i> Кислотно-основные и структурно-адсорбционные свойства модифицированных композитов $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$	307
<i>Л.В. Шмыглева, А.Е. Укше, Л.С. Леонова, А.В. Черняк</i> Особенности протонной проводимости в гетерогенных системах на основе каликсарена и фосфорновольфрамовой кислоты.....	311
<i>Н.Н. Крук</i> Механизм влияния растворителя на кислотно-основные равновесия в ядре макроцикла корролов.....	313
<i>О.А. Титенков</i> Технология получения и свойства модифицированных наночастиц восстановленного германия.....	317
<i>А.В. Пянко, А.А. Черник, О.А. Алисиенок</i> Электрохимическое осаждение сплава олово-никель с внедрением наноразмерного диоксида титана.....	320
<i>H. Pianka, S. Falah, V. Bezborodov, S. Mikhalyonok, N. Kuz'menok, A. Chernik, A. Taleb</i> Corrosion inhibitors based on n-dodecylpyridinium bromide for steel in different media.....	323
<i>Le Hong Quan, Nguyen Van Chi, Mai Van Minh, Nong Quoc Quang, Dong Van Kien</i> Исследование защиты от коррозии покрытия на основе жидкого стекла содержащего цинк.....	327
<i>Д. Ю. Корнилов</i> Катодный материал состава $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ модифицированный восстановленным оксидом графена.....	332
<i>С.А. Кусманов, С.А. Силкин, П.Н. Белкин</i> Особенности коррозионного поведения стали после электролитно-плазменного диффузионного насыщения и полирования.....	336
<i>Evgeniya Il'ina, Svetlana Pershina, Alexey Vylkov, Alexander Chuikin, Alexander Kataev, Alexey Rudenko, Alexander Redkin, Yurii Zaikov</i> Phase transitions and thermal expansion of cryolite based eutectic mixtures in solid state.....	339
<i>Е.С. Соболева, Д.О. Губанова</i> Пористость как критерий коррозионной стойкости никельфторопластовых покрытий.....	341
<i>А.Л. Козловский, К. Егизбек, М.В. Здоровец</i> Мессбауэровские исследования ферритных наночастиц.....	344
<i>А.Л. Козловский, К. Егизбек, М.В. Здоровец</i> Исследование структурных характеристик FeNi наноструктур.....	347
<i>И.А. Ямановская, Т.В. Кусова, Г.А. Беликов, А.С. Краева, А.В. Агафонова</i> Разработка растворных методов получения новых упорядоченных мезопористых материалов на основе оксидов и гидроксидов металлов и их композитов.....	350
<i>Л.К. Кушнер, И.И. Кузьмар, А.А. Хмыль, И.П. Белоцкий, А.М. Гиро</i> Электроосаждение медных покрытий на реверсированном токе.....	352
<i>А. Н. Мурашкевич, З. А. Новикова, М. С. Новицкая, О. А. Алисиенок, Е. И. Драчиловская, М. И. Симченко</i> Наноразмерные титансодержащие наполнители электроореологических дисперсий.....	356
<i>И.В. Гасенкова, И.М. Андрухович</i> Использование анодного оксида алюминия при электрохимическом осаждении никеля.....	361
<i>И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, Т.Н. Воробьева, Д.Ю. Гульна</i> Электрохимическое формирование покрытий сплавом олово-медь-серебро.....	365

<i>А.М. Кузей, В.А. Филимонов, А.В. Францевич</i> осаждение композиционных покрытий никель-хром-вольфрам-углерод из апротонных электролитов.....	369
<i>Semyon Mazheika, Hanna Maltanova, Sergey Poznyak</i> Electrocatalytic performance of nanostructured and compact titania films modified by gold nanoparticles.....	373
<i>А.Л. Козловский, Е.Е. Шумская, Е.Ю. Канюков</i> Изменение магнитных параметров нанотрубок пермаллоя в зависимости от их длины.....	375
<i>А.Н. Мурашкевич, Е.К. Юхно, О.А. Алисиенок, О.В. Федорова</i> Синтез и термоаналитическое исследование композитов на основе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, модифицированных функционализированными макроциклическими эндорецепторами.....	379
<i>Л.А. Башикиров, И.А. Великанова, Г.П. Дудчик, А.А. Глинская</i> Синтез, микроструктура и электрические свойства сегнетомагнетиков на основе феррита висмута.....	384
<i>Е.А. Чижова, А.И. Клындюк, С.В. Шевченко, А.В. Крищук, И.В. Мацукевич</i> Термоэлектрическая керамика с улучшенными характеристиками на основе наноструктурированного кобальтита кальция.....	388
<i>О.С. Залыгина, В.И. Чепрасова, О.Ю. Кузьменкова</i> Об экономической целесообразности получения пигментов из отработанных электролитов цинкования	392
<i>Л.П. Милешко, В.А. Милашич</i> Термодинамические особенности реакций формирования анодных оксидных пленок редкоземельных элементов.....	396
<i>Р.В. Якушин, А.В. Перфильева, Н.Я. Подхалюзина, В.А. Бродский, А.В. Чистилинов</i> Окисление органических веществ в плазме тлеющего разряда с жидким катодом.....	399
<i>А.М. Гиро, Л.К. Кушнер, И.И. Кузьмар</i> Программноаппаратный технологический комплекс для темплатно ассистированного синтеза магнитных нанокомпозитов.....	403
<i>Р.Р. Каюмов, А.П. Радаева, О.В. Бушкова</i> Влияние смеси дмсо-сульфолан на физико-химические свойства литиевой формы нафтона.....	407
<i>Д.А. Медведев, Н.А. Данилов, А.О. Руденко, Ю.Г. Лягаева, Г.К. Вдовин, А.К. Демин</i> Особенности транспорта в протонных электролитах, функционирующих в условиях работы топливного элемента и электролизера.....	409
<i>Е.А. Архипов</i> Передовые решения в области гальванических технологий.....	413
<i>А.С. Камышева, Л.П. Милешко, А.И. Королева</i> Термодинамический анализ процессов анодного окисления ниобия и тантала.....	416
<i>А.К. Болвако</i> Инверсионно-вольтамперометрическое определение ионов тяжелых металлов в вытяжках из промышленных отходов на ртутно-пленочном углесталловом электроде.....	419
<i>А.С. Камышева</i> Исследование и разработка физико-химических основ процессов формирования анодных оксидных пленок в экологически безопасных электролитах.....	421
<i>О.С. Листунова</i> Основы технологии наноматериалов.....	424
<i>Ю.А. Булавка</i> Защитная смазочная композиция на основе отходов нефтехимии.....	427
<i>А.А. Попов, Ю.В. Шубин, П.Е. Плюснин</i> Синтез и исследование дисперсных сплавов в системах Cu-Au, Cu-Pd, Co-Pt, Ni-Pt.....	431
<i>К.А. Иншакова, В.А. Бродский, Г.И. Кандаки</i> Очистка высококонцентрированного раствора хлорида кальция от ионов железа (III) методом электрофлотации.....	432
<i>А.В. Романовская, В.В. Жилинский, А.А. Черник</i> Получение композиционных защитных покрытий на основе меди.....	436
<i>А.А. Паришито, Е.А. Степанова-Паришито</i> Свойства оксидных пленок, сформированных методом высоковольтного электрохимического оксидирования..	441

Научное издание

**МАТЕРИАЛЫ МЕЖДУНАРОДНОЙ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
И ОБОРУДОВАНИЕ**

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *Е.О. Черник*
Компьютерная верстка *М.А. Осипенко, О.А. Алисиенок*

Подписано в печать 02.05.19. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 26,16. Уч.-изд. л. 27,00.
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.