ВЕСТНИК
НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА “ХПИ”

Сборник научных трудов
Тематический выпуск
«Химия, химическая технология и экология»

21’2009

Издание основано Национальным техническим университетом «ХПИ»
в 2001 году

Госиздание
Свидетельство Госкомитета
По информационной политике Украины
КВ № 5256 от 2 июля 2001 года

КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ
Председатель
Л.Л. Товажнянский, д-р техн. наук, проф.

Секретарь координационного совета
К.А. Горбунов, канд. техн. наук

А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф.
Е.И. Сокол, д-р техн. наук, проф.
Е.Е. Александров, д-р техн. наук, проф.
А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф.
Т.С. Воропай, д-р фил. наук, проф.
М.Д. Годлевский, д-р техн. наук, проф.
А.И. Грабченко, д-р техн. наук, проф.
В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф.
В.Д. Дмитриенко, д-р техн. наук, проф.
В.В. Епифанов, д-р техн. наук, проф.
П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф.
А.Ф. Кириченко, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.
В.И. Кравченко, д-р техн. наук, проф.
О.К. Морачковский, д-р техн. наук, проф.
В.И. Николаенко, д-р ист. наук, проф.
П.Г. Перерва, д-р техн. наук, проф.
Н.И. Погорелов, д-р техн. наук, проф.
М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.
В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.
В.П. Себко, д-р техн. наук, проф.
В.И. Таран, д-р техн. наук, проф.
Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.
Н.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.
М.П. Требин, д-р фил. наук, проф.
А.Ф. Шеховцов, д-р техн. наук, проф.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
Ответственный редактор
М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

Ответственный секретарь
Г.Н. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.
Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.
Л.Л. Брагина, д-р техн. наук, проф.
Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.
Г.И. Гринь, д-р техн. наук, проф.
И.Н. Демидов, д-р техн. наук, проф.
А.М. Каратеев, д-р хим. наук, проф.
Н.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.
А.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.
А.П. Мельник, д-р техн. наук, проф.
А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.
Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.
С.А. Слободской, д-р техн. наук, проф.
Р.Д. Сытник, д-р техн. наук, проф.
Л.Л. Товажнянский, д-р техн.наук, проф.
В.И. Тошинский, д-р техн. наук, проф.
В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ
61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПИ»
Кафедра керамики
Тел. (057) 707-60-51

Харьков 2009

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2009. – № 21. – 128 с.

У збірнику представлено теоретичні та практичні результати наукових досліджень та розробок, що виконані викладачами вищої школи, аспірантами, науковими співробітниками, спеціалістами різних організацій та підприємств.

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

В сборнике представлены теоретические и практические результаты научных исследований и разработок, которые выполнены преподавателями высшей школы, аспирантами, научными сотрудниками, специалистами различных организаций и предприятий.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

Друкується за рішенням Вченої ради НТУ “ХПІ”,
протокол № 8 від 26.06. 2009 р.

© Національний технічний університет «ХПІ», 2009

УДК 621.35

М.В. БАНИНА, магистр, ***Н.Д. САХНЕНКО***, докт. техн. наук,
М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, ***Т.П. ЯРОШОК***, канд. техн. наук,
Е.В. БОГОЯВЛЕНСКАЯ, НТУ «ХПИ»

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

Досліджено корозійну стійкість оксидних покриттів на титані, одержаних у мікродуговому режимі. Проведено порівняльний аналіз одержаних покриттів та оксидних шарів, сформованих традиційним анодуванням. Виявлено вплив концентрації компонентів електроліту на властивості покриттів.

A corrosion stability of received by microarc regime oxide coatings on the titan is investigated. A comparative analysis of received coatings and formed by tradition anodizing oxide layers. Influence of electrolyte components concentration on properties of coatings is determined.

Одним из методов формирования сложных оксидных покрытий является анодная поляризация металлов в условиях возникновения кратковременных искровых или дуговых электрических разрядов на границе раздела металл/электролит. В литературе этот метод называют анодно-искровым, микроплазменным, микродуговым (МДО) или плазменно-электролитическим оксидированием [1]. Традиционная область применения данного метода – получение защитных, износостойких и декоративных слоев. Химический состав, структура и свойства покрытий определяются природой обрабатываемого металла, величиной и формой поляризующего тока и составом электролита [2].

Целью работы было получение покрытий смешанными оксидами в режиме микроплазменного оксидирования и сопоставление их защитных свойств с коррозионной стойкостью оксидных пленок, полученных классическим анодированием.

Исследования проводили на сплаве титана марки ВТ1-0. Микроплазменные покрытия формировали в электролитах на основе полифосфатов концентрацией c_1 и соединений марганца концентрацией c_2, с варьируемым соотношением компонентов $n = c_1/c_2$. Процесс оксидирования вели в гальваностатическом режиме с использованием источника постоянного тока Б5-50 при постоянном охлаждении электролита до 25 °С и перемешивании магнитной

мешалкой. Продолжительность обработки составляла 30 мин. Классическая оксидная пленка была получена анодированием в серной кислоте концентрацией 200 г/л в течение 40 минут при температуре 20 ± 5 ºС, плотности тока 4 А/дм^2 и напряжении до 40 В.

Испытания коррозионной стойкости полученных оксидных покрытий проводили методом переменно-токового импеданса с использованием моста переменного тока Р 5010 в диапазоне частот 0,02 – 100 кГц в растворах 0,1 М NaCl и 0,1 М H_2SO_4. В качестве вспомогательного электрода использовали коаксиальную платиновую сетку.

Увеличение содержания полифосфатов (таблица) приводит к росту толщины формируемого оксида. С ростом содержания соединений марганца напряжение искрения U_i и общее напряжение $U_{МДО}$ снижается, поэтому в разбавленных растворах основную часть микроплазменного покрытия составляет диоксид титана. В более концентрированных – наблюдается интенсивное включение соединений марганца в состав пленок, о чем свидетельствуют вкрапления черного цвета. С увеличением концентрации электролита возрастает и пористость покрытий, поэтому, несмотря на рост толщины оксидных слоев, прирост массы практически не наблюдается.

Таблица

Характеристики процесса микродугового оксидирования

Концентрация компонентов электролита, моль/л		Соотношение компонентов, n	Напряжение искрения U_i, В	Напряжение процесса $U_{МДО}$, В	Толщина оксида δ, мкм	Прирост массы Δm, г
c_1	c_2					
0,1	0,025	4	180	190 – 210	10	0,023
0,1	0,05	2	140	180 – 200	15	0,019
0,5	0,125	4	92	130 – 140	36,5	0,016
0,5	0,25	2	93	140 – 150	38	0,014
1	0,25	4	66	120 -126	43	0,012
1	0,5	2	74	130 - 133	53	0,016

Годографы импеданса образцов при экспозиции в 0,1 М NaCl (рис. 1.) имеют аналогичную форму. Значения сопротивления достаточно высоки и в течение экспозиции практически не изменяются, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости покрытий.

Годографы импеданса образцов микроплазменных покрытий в 0,1 М растворе H_2SO_4 (рис. 2.), имеют сходную форму: при высоких частотах линеаризуются, при низких – на некоторых зависимостях образуются петли. Такая форма годографов свидетельствует о том, что полученные покрытия при высоких частотах проявляют диэлектрические свойства, а при низких – обладают свойствами электродно-активного материала. При этом наиболее высокую корозионную стойкость проявляют покрытия, сформированные в электролитах с соотношением концентраций компонентов n = 4.

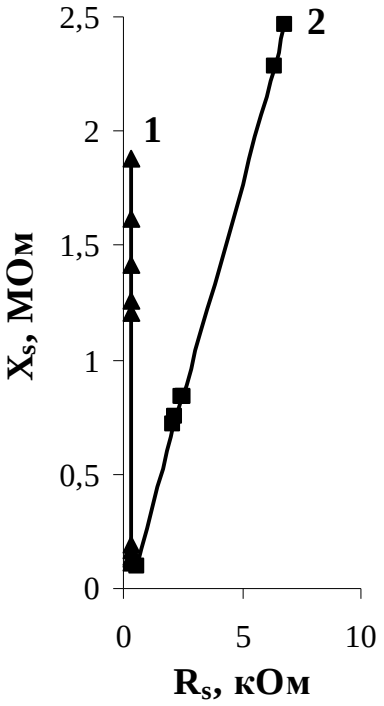


Рис. 1. Годографы импеданса образцов с традиционным оксидным покрытием (1) и полученным в микродуговом режиме (2) при экспозиции в 0,1 М NaCl

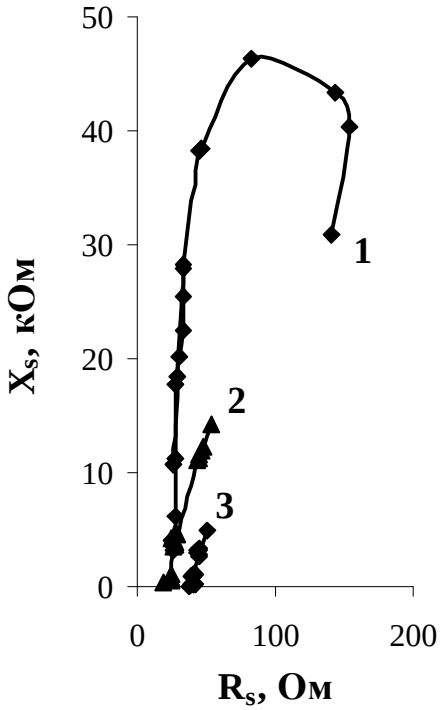


Рис. 2. Годографы импеданса образцов с МДО (1) и традиционным оксидным покрытием в начале (2) и через 30 суток экспозиции (3) в 0,1 М H_2SO_4

Сопротивление образцов с обычной анодной пленкой является наиболее низким среди исследованных покрытий и почти на порядок снижается в течение экспозиции. Это свидетельствует о меньшей коррозионной стойкости таких покрытий в растворе сульфатной кислоты в сравнении с МДО покрытиями.

Динамика потенциала коррозии образцов в растворе 0,1 М H_2SO_4 (рис. 3.) свидетельствуют о смещении их значений в более электроотрицательную область, что объясняется возрастанием пористости покрытий. Хро-

нограммы характеризуются большим количеством осцилляций, поскольку происходит химическое растворение компонентов оксидных покрытий под действием сульфатной кислоты, которое приводит к развитию коррозионного процесса. В то же время образующиеся продукты коррозии замедляют процесс разрушения пленок.

Несмотря на смещение в электроотрицательную сторону, измеренные потенциалы МДО покрытий остаются более положительными по отношению к оксидным покрытиям, нанесенным традиционным способом, что свидетельствует о высоких антикоррозионных свойствах микроплазменных покрытий.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено влияние состава электролита на параметры процесса и характеристики покрытий: с увеличением концентрации компонентов электролита напряжение искрения снижается, а пористость и толщина пленок возрастают.

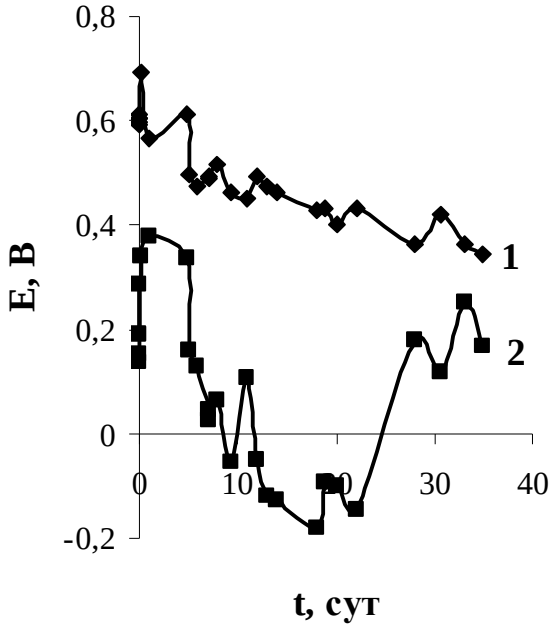


Рис. 3. Хронограммы потенциала коррозии образцов с покрытием, сформированным микродуговым оксидированием (1) и традиционным анодированием (2)

По результатам коррозионных испытаний установлено, что при экспозиции в растворе хлорида натрия покрытия, сформированные как в микродуговом режиме, так и полученные классическим анодированием, обладают высокими противокоррозионными свойствами. При экспозиции в растворе серной кислоты микроплазменные покрытия проявляют более высокую коррозионную стойкость, при этом наиболее стойкими являются покрытия, полученные в электролитах с соотношением компонентов $n = c_1 / c_2 = 4$.

Список литературы: **1.** *Баковец В. В.* Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов / *Баковец В. В. Поляков О. В., Долговесова И. П.* – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 168 с. **2.** *Черненко В. И.* Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях / [*Черненко В. И., Снежко Л. А., Папанова И. И., и др.*]. – К.: Наукова думка, 1995. – 199 с.

Поступила в редколлегию 23.04.09

УДК 620.193

Ю.П. ВИШНЕВСКАЯ, НТУУ “КПИ”,
Д.А. ТКАЛЕНКО, докт. хим. наук, НТУУ “КПИ”,
С.К. ПОЗНЯК, канд. техн. наук, НИИФХ проблем (БГУ),
М.В. БЫК, канд.хим.наук, НТУУ “КПИ”,
Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, канд. физ.-мат.наук, НИИФХ проблем (БГУ)

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ

Введення органічних сполук, що містять атоми N і S, в кислотні розчини знижує швидкість корозії міді і заліза завдяки утворенню на металевій поверхні бар'єрного шару з металоорганічних комплексів. Запропоновано метод оцінки товщини такого шару, заснований на аналізі впливу органічних речовин на граничний струм катодного відновлення розчиненого кисню.

It was shown that addition of N and S containing organic compounds to acid solutions reduces corrosion rate of copper and iron due to forming of barrier layer from metalloorganic complexes on the metal surface. The method of estimation of thickness of such layer, based on the analysis of influencing of organic substances on the limiting current of cathode reduction of the dissolved oxygen, was offered.

Вступление. В качестве одного из принципов, которые дают основания для подбора ингибиторов и предвидения ингибирующих свойств еще не изученных добавок, следует отметить концепцию φ-шкалы потенциалов [1, 2]. Такая концепция учитывает в основном электростатическое взаимодействие заряженной поверхности металла с заряженными частицами вводимого вещества. В последнее время защита металлов от коррозии часто связывается с химической адсорбцией (хемосорбцией), которая сопровождается переносом электронов некоторых атомов на незаполненные *d*-оболочки металла [3, 4]. В качестве атомов, которые рассматриваются как реакционные центры, в состав большинства органических ингибиторов входят атомы азота, серы, кислорода, фосфора. В соответствии с этой теорией ингибирующие свойства многих соединений определяются электронной плотностью на указанных атомах. Считается, что с увеличением электронной плотности на реакционном центре хемосорбционные связи между ингибитором и металлом усиливаются и поэтому усиливается тормозящий эффект ингибитора.

К интересным веществам, которые содержат одновременно O, N и S, относятся цистеин, ацетилцистеин, метионин и некоторые другие аминокисло-

ты. В виду этого они привлекают внимание как потенциальные ингибиторы коррозии. В известной нам литературе ингибирующее действие аминокислот, интерпретируется с использованием традиционных представлений: практически во всех работах предполагается, что ингибирующее действие органических веществ обусловлено их хемосорбцией или физической адсорбцией на поверхности металла в соответствии с той или иной изотермой адсорбции (Лэнгмюра, Фрумкина, Фрейндлиха, Темкина и др.).

Цель работы и методика ее проведения. Целью данной работы является обоснование гипотезы о том, что вводимые в качестве ингибиторов органические соединения способствуют снижению скорости коррозии за счет формирования на поверхности металлов фазовых металлоорганических соединений (3D-слоев). Первые представления по этому вопросу нами были сформулированы при исследовании коррозионного поведения железа в кислых растворах [5]. Для доказательства таких представлений в дальнейшем проводились электрохимические и коррозионные исследования на медном электроде в тех же средах. При этом использовалось то обстоятельство, что стационарный потенциал меди имеет намного более положительное значение по сравнению с железом. Благодаря этому в интервале потенциалов, ограниченном процессами катодного выделения водорода и анодного растворения меди, удавалось наблюдать формирование и электрохимическое превращение фазовых слоев, составленных из металлоорганических комплексов меди. В данной работе использовался аналогичный прием – железный электрод был заменен на медный электрод. Это позволило наблюдать за изменением скорости катодного восстановления растворенного кислорода после введения в раствор различных количеств ингибитора. В качестве органической добавки использовался цистеин.

Методика проведения коррозионных и электрохимических исследований в основном описана нами в работе [5]. Особенностью этой работы есть то, что потенциодинамические поляризационные кривые начинали снимать от коррозионного потенциала в катодном направлении (потенциал изменяли в направлении более отрицательных значений).

Результаты и их обсуждение. На катодных поляризационных кривых для меди, полученных в отсутствии цистеина, в области потенциалов (+0,25) ÷ (–0,25) В отн. с.в.э. обнаруживается четкая волна катодного восста-

новления растворенного кислорода. Поскольку восстановление протекает в диффузионном режиме, на основной части катодной волны регистрируется предельный ток. Предельный ток, наблюдаемый в чистом растворе кислоты, определяется скоростью диффузии растворенного кислорода через диффузионный слой электролита. Об этом свидетельствует его типичная для такого процесса величина $10^{-4,5}$ А/см^2. В присутствии цистеина на начальном участке кривой также обнаруживается предельный ток, но величина этого тока значительно ниже, чем в чистом растворе серной кислоты. Если бы катодное восстановление кислорода проходило в кинетическом режиме, снижение его скорости после введения органических добавок можно было бы объяснить мономолекулярной адсорбцией органического вещества на активных центрах и их частичной деактивацией. Но, как известно, в рассмотренных случаях скорость процесса определяется транспортной стадией (диффузией кислорода из объема электролита). Снижение же количества активных центров на поверхности в этом случае не может существенно повлиять на величину предельного диффузионного тока, поскольку при этом должен проявляться эффект «бокового подвода» деполяризатора [6]. Действительно, если бы в результате адсорбции на поверхности металла образовывалось большое количество мелких деактивированных участков или мономолекулярная сетка из органических молекул, толщина этих образований была бы намного меньше, чем толщина диффузионного слоя, и введение цистеина не повлияло бы на величину предельного тока [6]. Поэтому можно утверждать, что в рассматриваемом случае образуется не мономолекулярный слой, а относительно толстый фазовый слой, толщина которого соизмерима с толщиной диффузионного слоя.

Для оценки толщины фазового слоя использована схема, которая отображает ситуацию вблизи поверхности электрода в чистом растворе кислоты и в присутствии ингибитора. Из баланса потоков кислорода в пленке и в приэлектродном слое электролита с учетом того, что предельный ток после введения аминокислоты снижается в 4 раза, получено соотношение $L = 3\frac{D_T}{D_p}$, в котором: L – толщина пленки, а D_T и D_P – коэффициенты диффузии кислорода в пленке и в электролите соответственно. Если принять $D_T = 10^{-8}$ см^2/с, то из этого соотношения получим L на уровне 0,3 мкм, то есть 300 нанометров или 3000 ангстрем. При $D_T = 10^{-7}$ см^2/с толщина слоя составляет 30 000 ангстрем. Такие величины намного превышают диаметр органических молекул.

Отсюда следует, что ингибирующий эффект связан с образованием фазовых многомолекулярных слоев. Слои такой толщины легко обнаруживаются экспериментально, например, с использованием сканирующего электронного микроскопа. Иногда они могут наблюдаться даже визуально.

Выводы. Таким образом, результаты изучения влияния аминокислот и ряда других серосодержащих соединений на предельный ток восстановления кислорода подтверждают концепцию авторов о том, что во многих случаях тормозящий эффект используемых ингибиторов обусловлен образованием малорастворимых комплексов этих веществ с катионами растворяющегося металла [5, 7]. Согласно предложенной концепции, введенные вещества выполняют роль лигандов, которые связывают в комплекс катионы, образующиеся вблизи поверхности электрода в результате ионизации. Такая концепция имеет прогнозирующие свойства. Действительно, при наличии информации о константах стабильности вероятных в данной системе комплексов и их растворимости она позволяет определять, может ли рассмотренное вещество выполнять роль ингибитора коррозии данного металла.

Важно подчеркнуть, что, согласно предложенной авторами концепции, в образовании защитных слоев принимают участие не сами металлы [2 – 4], а их катионы, появляющиеся вблизи электрода [5, 7]. Это принципиальное отличие разрабатываемой модели от общепринятых представлений. Оно позволяет эффективно и обоснованно использовать при подборе ингибиторов коррозии концепцию Пирсона (принцип мягких и жестких кислот и оснований), которая широко используется в химии координационных соединений при прогнозировании вероятности образования и стабильности металлоорганических комплексов [8]. Это замечание является уместным потому, что в коррозионной литературе, используя принцип МЖКО, за кислоты и основания принимают не катионы металлов, а сами металлы [2 – 4, 9]. На основе таких недостаточно обоснованных подходов делаются даже попытки разделить металлы на жесткие и мягкие кислоты.

Список литературы: **1.** *Антропов Л. И.* Ингибиторы коррозии металлов / *Антропов Л. И., Макушин Е. М., Панасенко В. Ф.* – К. : Техника, 1981. – 181 с. **2.** *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия / *Л. И. Антропов.* – М. : Высшая школа, 1984. – 518 с. **3.** *Гуменюк О. Л.* Дис. канд. хім. наук. 2006 р. **4.** *Решетников С. М.* Кинетические модели анодного растворения металлов / *С. М. Решетников, М. В. Рылкина* // Защита металлов. – 2001. – Т. 37, № 5. – С. 517 – 520. **5.** *Ткаленко Д. А., Савченко Ю. В., Вишневська Ю. П.* Про вплив процесів комплексоутворення на корозійну поведінку металів в кислих середовищах / *Д. А. Ткаленко, Ю. В. Савченко, Ю. П. Вишневська* //

Вісник НТУ „ХПІ”. – 2008. – № 16. – С. 26 – 30. **6.** *Жук Н .П.* Курс коррозии и защиты металлов / *Н. П. Жук*. – М. : Металлургия, 1968. – 406 с. **7.** *Вишневська Ю. П., Нижник Т. Ю ., Ткаленко Д. А., Астрелін І. М.* // Доп. Академії наук України. – 2008. – № 8. – С. 121 – 125. **8.** *Гарновский А. Д.* Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии / *А. Д. Гарновский, А. П. Садименко, О. А. Осипов, Г. В. Цинцадзе*. – Ростов на Дону : Рост, 1986. – 272 с. **9.** *Кузнецов Ю. И., Подгорнова Л. П.* // Коррозия и защита от коррозии. – 1989. – № 15. – С.132 – 184.

Поступила в редколлегию 15.04.09

УДК 541.138

Ю.П. ВИШНЕВСКАЯ, ***Д.А. ТКАЛЕНКО***, докт. хим. наук,
М.В. БЫК, канд. хим. наук, ***О.В. САПКИН***, НТУУ “КПИ”

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Запропонована і проаналізована нова модель, що пояснює інгібіторний вплив іонів йодиду та броміду на корозію заліза та міді в кислих розчинах електролітів. Показано, що вплив вказаних іонів підвищується у міру збільшення їх концентрації в електроліті. Використано уявлення про утворення на поверхні металів неорганічних комплексних сполук, що вміщують атоми кисню, галогену та металу, що піддається корозії.

New model explaining inhibitive influence of bromide and iodide ions on iron corrosion in acid electrolyte solutions was offered and analyzed. It is shown that the indicated ions reduce corrosion rate due to forming of polymeric complex compounds on metal surface. A supposition is used about the formation on the metals surface of inorganic complex compounds, which contain the atoms of oxygen, halogen and corroding metal.

Вступление. В отношении такой хорошо исследованной системы, как железо-водный раствор, имеется ряд вопросов, которые нельзя считать окончательно выясненными. Это было продемонстрировано, например, в нашей недавней работе, в которой показано, что поверхность железа в кислых растворах в действительности находится в частично запассивированном состоянии. Только недавно было показано, что так называемое химическое раство-

рение железа имеет электрохимическую природу. До настоящего времени остается еще не раскрытым, по нашему мнению, механизм влияния галогенидов на электрохимическое и коррозионное поведение железа. Хотя уже давно установлено, что введение в растворы серной кислоты даже относительно небольших количеств йодид- и бромид-ионов приводит к значительному снижению анодных токов и торможению коррозионных процессов, в понимании этого явления электрохимики продвинулись недалеко. Наиболее распространенными являются представления о том, что тормозящее влияние галогенидных ионов связано с вытеснением этими ионами адсорбированных гидроксидных ионов, катализирующих анодное растворение металлов. Такое вытеснение связывают с некоей специфической адсорбцией галогенидных ионов, природа которой не раскрывается. В настоящей работе делается попытка дать альтернативное объяснение ингибирующего действия галогенид-ионов на анодное и коррозионное растворение железа в кислых растворах.

Методика проведения работы. Экспериментальная часть работы состояла в снятии анодных поляризационных кривых на железных электродах (сталь кп08), погруженных в 0,5 М растворы серной кислоты с различным содержанием хлорид-, бромид- и йодид-ионов. Анодно-катодные поляризационные кривые снимали на потенциостате ПИ-50.1 со скоростью сканирования потенциала 1 мВ/с при температуре 20 °С. Перед экспериментами электроды зачищали мелкой наждачной бумагой и «венской известью». Электродные потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения. В работе они представлены относительно стандартного водородного электрода. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали при изменении потенциала от стационарного значения (примерно –0,2 В) сначала в анодном направлении до 0,25 В, а затем без перерыва в катодном направлении от 0,25 В до –0,55 В.

Результаты и их обсуждение. На анодной кривой, обычно получаемой в чистом 0,5 М растворе H_2SO_4, можно выделить область активного растворения и область предельного тока. Наблюдаемый предельный ток обусловлен замедленной доставкой к поверхности электрода анионов SO_4^{2-} и HSO_4^-. В области активного растворения имеет место обратимая ионизация железа с образованием ионов двухвалентного железа. На обратной кривой в области активного растворения регистрируются анодные токи, превышающие токи на

кривой, снятой в прямом направлении. Это послужило основанием для заключения о том, что при достаточно сильной анодной поляризации пассивирующий слой удаляется и на обратной кривой процесс ионизации проходит на относительно чистой поверхности.

После введения в 0,5 М раствор H_2SO_4 относительно небольших количеств NaCl наклон начального участка поляризационной кривой резко увеличивается (его значение повышается от 30 до 60 мВ/декаду). Еще более выраженное влияние на анодное поведение железа оказывает введение в электролит KBr и KI. Начальные участки анодных кривых в присутствии KBr и KI имеют еще больший наклон (в случае KI он достигает значений порядка 200 мВ и более). Как и в случае с NaCl, при положительных значениях потенциала устанавливается одинаковое для всех случаев предельное значение анодного тока. Последнее можно объяснить относительно просто, если учесть, что величина предельного тока определяется скоростью доставки к поверхности электрода анионов (введение в 0,5 М раствор серной кислоты сотых долей моля галогенидов изменяет суммарное содержание анионов незначительно). Затруднения возникают при объяснении характера изменения кинетики процесса в области «активного растворения». Если допустить, что ингибирование связано с электростатической адсорбцией, следовало ожидать обратной зависимости степени влияния анионов. Действительно, анионы Cl^- имеют более высокую плотность отрицательного заряда, поэтому именно они должны были бы лучше адсорбироваться и оказывать большее влияние на кинетику анодного процесса. Для пояснения тормозящего влияния анионов была рассмотрена возможность образования на поверхности железа слоев из их йодидов или гидроксидов. Оказалось, однако, что среди последних отсутствуют соединения с низкой растворимостью в кислых средах. Поэтому в дальнейшем рассмотрена версия, согласно которой существенное влияние йодид-ионов на процессы ионизации металлов обусловлено образованием барьерных слоев, имеющих более сложное строение, например, слоев из соединений, содержащих кроме атомов металла одновременно гидроксидные (оксидные) ионы и ионы йодида. Известно, что после смешения порошкообразного оксида магния с водными растворами соляной кислоты или хлорида магния полученная смесь относительно быстро затвердевает, превращаясь в так называемый «цемент Сореля». Такое явление обусловлено образованием в этой смеси неорганических координационных полимеров. Сочетание ковалентных (-Mg – O -) и мостиковых полимерных цепей обеспечивает высокую

прочность магнезиального цемента. В рамках теории химического строения комплексных соединений образование жесткой и прочной связи между хлоридными и оксидными ионами и катионами магния, алюминия, бериллия объясняется тем, что хлорид-ионы являются жестким основанием, а катионы указанных металлов – жесткими кислотами. Именно такое сочетание кислотно-основных свойств компонентов среды в соответствии с принципом Пирсона (теория мягких и жестких кислот и оснований – МЖКО) способствует получению прочного и устойчивого продукта. В соответствии с указанным принципом Пирсона следует ожидать, что прочные и устойчивые продукты должны образовываться в системе, состоящей из мягкого основания и мягкой кислоты. Ионы йода относятся к группе весьма слабых оснований, а ионы двухвалентного железа (продукты коррозии) – к группе слабых кислот. Поэтому в смеси, содержащей эти ионы, между ними также должна устанавливаться прочная связь. Как уже отмечалось, на поверхности железного электрода даже в так называемой области «активного растворения» присутствует пассивирующая оксидная пленка. Анионы йода и брома также находятся вблизи поверхности металла в достаточном количестве: при введении в раствор этих сильно поляризующихся анионов их большая часть выталкивается на границу раздела. Таким образом, на поверхности железного электрода могут достигаться благоприятные условия для взаимодействия йодид-ионов с оксидами железа и образования полимерных структур, подобных цементу Сореля. Бромидные ионы являются менее мягкими основаниями по сравнению с йодидными ионами, поэтому их взаимодействие с мягкими кислотами (катионами железа) слабее. Этим объясняется тот экспериментальный факт, что введение бромидных ионов оказывает меньшее ингибирующее влияние по сравнению с йодидными ионами.

На поляризационных кривых, полученных в присутствии йодид- и бромид-ионов, наблюдается снижение волны анодного растворения металла и появление плато, которое напоминают предельный ток. Высота плато снижается по мере повышения концентрации галогенид-ионов. Такое влияние галогенид-ионов на форму поляризационной кривой может быть интерпретировано с позиций диффузионной кинетики. Действительно, образованный слой оксидо-галогенидного полимера играет роль диффузионного барьера, который затрудняет массоперенос и, соответственно, снижает плотность анодного тока.

Выводы. Замедление процессов ионизации металлов подгруппы железа в растворах кислот после введения бромид- и йодид- ионов обусловлено формированием защитного слоя из неорганических полимеров, состоящих из атомов металла, кислорода и галогенида. Образующийся слой оксидо-галогенидного полимера имеет динамическую природу и выполняет роль диффузионного барьера, который затрудняет массоперенос и, соответственно, снижает плотность анодного тока и скорость коррозии. Закономерности формирования защитного слоя могут быть интерпретированы с использованием концепции Пирсона (принципа МЖКО). Его устойчивость в кислых средах повышается при переходе от хлорид- к йодид-ионам (к более мягким основаниям). Поэтому ингибирующее действие анионов повышается в ряду $Cl^- < Br^- < I^-$.

Поступила в редколлегию 15.04.09

УДК 621.762:669.2

Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук, ***И.Г. РОСЛИК***, канд. техн. наук, ***А.А. ВНУКОВ***, НМетАУ, г. Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТ НА СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

У роботі вивчений вплив щільності струму, циркуляції електроліту, а також функціональних добавок в електроліт для одержання мідного електролітичного порошку на вихід по струму й насипній щільності мідного порошку. Із застосуванням методу повного факторного експерименту встановлено, що найбільш значимим фактором серед параметрів електролізу є швидкість циркуляції електроліту. Функціональною добавкою, що робить найбільший вплив на досліджувані параметри є бензотриазол (БТА).

The influence of current density, electrolyte circulations and functional additives in electrolyte for reception of copper electrolytic powder on output on current and bulk density of copper powder has been studied. With using the method of the full factorial experiment is installed by that the most significant factor amongest parameter of the electrolysis is a velocity to circulations of the electrolyte. The functional additive, renderring most influence upon under investigation parameters is an benzothreeazol (BTA).

Постановка проблемы. Электролитический метод позволяет получать химически чистые медные порошки, которые имеют уникальные стабильные свойства (дендритная форма, плотная текстура частичек). Свойства таких порошков регулируют не только в процессе переработки (сушки, размола, рассева, шихтовки), но и варьированием параметров электролитического осаждения.

Однако медные порошки, полученные методом электролиза, имеют ряд недостатков. В первую очередь это низкая насыпная плотность и практически нулевая текучесть, что значительно затрудняет процесс формования заготовок в промышленных условиях. Кроме того, производимые в настоящее время методом электролиза медные порошки имеют достаточно большой размер частиц (50 – 200 мкм), в то время как современные технологии требуют получения микропорошков с размером до 20 мкм, что позволит получать спеченные изделия с повышенными механическими свойствами.

Анализ литературных данных показывает, что варьирование химического состава электролита позволяет влиять на структуру, размер, форму и химический состав порошков. В частности, введение в состав электролита химически-активных соединений, таких, как комплексообразователи и поверхностно-активные вещества, дает возможность влиять на параметры формы частиц, удельную поверхность, размер катодного осадка, а также технологические свойства порошка (насыпную плотность, уплотняемость и т.д.) [1, 2]. В тоже время введение в электролит функциональных добавок не должно приводить к снижению величины выхода по току, как одного из основных экономических показателей процесса электролиза.

Задача исследований. Основной задачей работы являлась оценка степени влияния различных функциональных добавок, а также режимов электролиза на свойства медного порошка и выход по току при помощи математических моделей. В качестве функциональных добавок в работе использовали различные типы поверхностно-активных веществ, традиционно используемых в гальванотехнике для улучшения свойств электролитических порошков и покрытий, а именно желатин, бензойную кислоту, бензотриазол, тиомочевину.

Согласно литературным данным выбранные вещества обладают следующим действием. Бензотриазол предотвращает окисление поверхности частиц порошка. Желатин добавляют в электролит с целью изменения состава и цвета осадка. Бензойная кислота стабилизирует процесс электролиза и

оказывает ингибирующее действие на медные порошки. Ввод тиомочевины способствует образованию плотных, однородных мелкокристаллических осадков.

Методика исследований. Процесс электролитического осаждения вели с использованием медного растворимого анода и медного катода по следующему режиму:

- состав электролита: 130 г/л H_2SO_4 + 40 г/л $CuSO_4$;
- плотность тока – 10 и 20 А/дм^2;
- температура электролита – 45 – 50 °С;
- форма катода – пластина;
- время электролиза – 30 мин;
- циркуляция электролита 1 л/мин.

Концентрацию добавок в электролите принимали в соответствии с литературными данными.

Технологическая схема получения медного порошка представлена на рисунке.

Рисунок. Технологическая схема получения медного электролитического порошка

В соответствии с полным факторным экспериментом (ПФЭ) 2^3 изучали влияние скорости циркуляции электролита (v, л/мин), плотности тока (i, А/дм^2), концентрации добавки (г/л) на выход по току (η, %) и насыпную плотность порошка ($\gamma_{нас}$, г/см^3).

Уровни факторов приведены в табл. 1.

План-матрица и результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Уровни факторов

Интервал варьирования и уровень факторов	Плотность тока i, А/дм^2	Скорость циркуляции v, л/мин	Концентрация добавки C, г/л			
			БТА	желатин	бензойная кислота	тиомочевина
Кодовое обозначение	X_1	X_2	X_3			
Нулевой уровень X_i=0	15	0.5	0.075	2.5	0.1	0.0125
Интервал варьирования ΔX_i	5	0.5	0.075	2.5	0.1	0.0125
Нижний уровень X_i =-1	20	0	0.050	0	0	0
Верхний уровень X_i =+1	10	1	0.100	5	0.2	0.025

Таблица 2

Матрица планирования

№ опыта	Факторы			Отклик							
				БТА		желатин		бензойная кислота		тиомочевина	
	X_1	X_2	X_3	Y_1 η, %	Y_2 $\gamma_{нас}$, г/см^3	Y_1 η, %	Y_2 $\gamma_{нас}$, г/см^3	Y_1 η, %	Y_2 $\gamma_{нас}$, г/см^3	Y_1 η, %	Y_2 $\gamma_{нас}$, г/см^3
1	+	+	+	69.00	0.44	47.50	0.50	83.00	0.866	91.80	0.667
2	−	+	+	63.80	2.20	79.70	0.68	57.73	2.150	95.70	1.619
3	+	−	+	59.70	0.32	51.70	0.67	69.27	0.371	65.23	0.232
4	−	−	+	58.00	0.36	82.80	0.6	78.83	0.442	71.80	0.314
5	+	+	−	79.50	1.93	88.30	1.220	88.30	1.220	88.30	1.220
6	−	+	−	89.20	0.48	90.00	2.580	90.00	2.580	90.00	2.580
7	+	−	−	62.80	1.25	74.30	0.290	74.30	0.290	74.30	0.290
8	−	−	−	64.60	0.35	77.30	0.520	77.30	0.520	77.30	0.520

В результате обработки экспериментальных данных получены уравнения математических моделей, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Уравнения математических моделей

Добавка	Уравнение
Бензотриазол	$\eta=89.14-1.37\cdot i+33.56\ v-3720\cdot C_{БТА}+183.2\cdot i\cdot C_{БТА}-2592\cdot v\cdot C_{БТА}$, %; $\gamma_{нас}=-1.51+0.184\cdot i-4.39\cdot v+189.2\ C_{БТА}+0.282\cdot i\cdot v-1.88\cdot i\ C_{БТА}+795.2\cdot v\cdot C_{БТА}-45.4\cdot i\cdot v\cdot C_{БТА}$, г/см^3.
Желатин	$\eta=81.83-0.24\cdot i+8.5\cdot v+7.07\cdot C_{жел.}-0.59\cdot i\cdot C_{жел.}-0.34\cdot v\cdot C_{жел.}$, %; $\gamma_{нас}=0.71-0.019\cdot i+3.2\cdot v-0.037\cdot C_{жел.}-0.11\ i\cdot v+0.0057\cdot i\ C_{жел.}-0.57\cdot v\cdot C_{жел.}+0.017\cdot i\cdot v\cdot C_{жел.}$, г/см^3.
Бензойная кислота	$\eta=56.85+0.94\cdot i+30.75\cdot v+177.4\cdot C_{БК}-0.84\cdot i\cdot v-10.8\cdot i\cdot C_{БК}-433.4\cdot v\ C_{БК}+21.6\cdot i\cdot v\ C_{БК}$, %; $\gamma_{нас}=0.86-0.027\cdot i+3.26\cdot v-0.9\ C_{БК}-0.117\cdot i\cdot v+0.06\cdot i\cdot C_{БК}-2\cdot v\cdot C_{БК}$, г/см^3.
Тиомочевина	$\eta=80.89-0.38\cdot i+13.34\cdot v-23.76\cdot C_{тиом.}+47.52\cdot v\cdot C_{тиом.}$, %; $\gamma_{нас}=1.119-0.045\cdot i+2.5\cdot v-4.11\ C_{тиом.}-0.007\cdot i\cdot v+0.24\cdot i\cdot C_{тиом.}+0.7\cdot v\ C_{тиом.}-0.186\cdot i\cdot v\cdot C_{тиом.}$, г/см^3.

Результаты и их обсуждение. Анализ полученных моделей показывает, что добавки в электролит бензотриазола заметно снижают выход по току, однако при этом увеличивают насыпную плотность порошка. Это связано с тем, что бензотриазол относится к группе добавок, тормозящих разряд ионов меди, что уменьшает ток обмена и способствует получению более крупных и менее дендритных частиц порошка с повышенной насыпной плотностью и текучестью.

Бензойная кислота и желатин относятся к другой группе добавок. Они воздействуют на скорость диффузии разряжающихся ионов, при этом происходит диспергирование частиц порошка, возрастает его дендритность, а насыпная плотность и текучесть снижаются. С другой стороны ток обмена ионов меди в их присутствии практически не меняется, а выход по току увеличивается.

Влияние тиомочевины на исследуемые параметры незначительно.

Из двух рассмотренных режимов процесса электролиза однозначное позитивное влияние на исследуемые функции отклика имеет циркуляция электролита. Повышение скорости циркуляции приводит к уменьшению разности концентрации меди у катода и в глубине электролита. Следовательно, запас разряжающихся ионов в прикатодном слое увеличивается, образование и

рост кристаллов будет происходить более равномерно, а осадки медного порошка будут получаться более крупнозернистыми с большим насыпным весом.

Выводы. Таким образом, исследованиями показано, введение в электролит БТА увеличивает насыпную плотность, но при этом снижает выход по току. Бензойная кислота наоборот благотворно действует на выход по току, способствуя значительному его увеличению, но снижает насыпную плотность. Поэтому дальнейшие исследования будут направлены на изучение процесса электролиза с использованием одновременного ввода двух добавок, а именно БТА и бензойной кислоты. Повысить уровень свойств порошка и выход по току можно также увеличивая скорость циркуляции электролита.

Список литературы: 1. *Ничипоренко О. С.* Порошки меди и ее сплавов / *О. С. Ничипоренко, А. В. Помосов, С. С. Набойченко*. – М. : Металлургия, 1988. – 206 с. **2.** *Чигиринец Е. Э.* Особенности морфологии поверхности частиц медных электролитических порошков / *Е. Э. Чигиринец, И. Г. Рослик, А. А. Внуков* // Материалы Международной научно-практической конференции «Химия в строительных материалах и материаловедение в XXI веке». – Чимкент, – 2008.

Поступила в редколлегию 15.04.09

УДК 620.184.2

В.І. ВОРОБЕЛЬ, ***М.С. ХОМА***, докт. техн. наук,
І.М. АНТОЩАК, канд. техн. наук, ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України

ВПЛИВ ГАЛЬВАНОПАРИ “ОНОВЛЕНА – ЗАПАСИВОВАНА ПОВЕРХНІ” СТАЛІ 12Х18Н10Т НА ШВИДКІСТЬ РОСТУ КОРОЗІЙНО-ВТОМНИХ ТРІЩИН

Наведено результати електрохімічних автоклавних досліджень гальванопари “свіжеобразована – запасивована поверхні” сталі 12Х18Н10Т у реакторній воді борного регулювання в інтервалі температур 25...300 °С при рівноважному тиску. Показано можливий вплив гальванопари на електрохімічну ситуацію біля вершини корозіоно-усталосній тріщини при різних значеннях температури. Результати досліджень дозволяють оцінити вплив температурних режимів АЕС на швидкість росту тріщин у конструкційних матеріалах, а також більш докладно зрозуміти механізм корозіоно-усталосного руйнування, що необхідно, при прогнозуванні стійкості конструкційних матеріалів ядерних енергоблоків.

The results of electrochemical autoclave researches of galvanic pair “freshly educated – passive surfaces” became 15H2NMFA in reactor water of the boric adjusting in the interval of temperatures 25...300 °C with at equilibrium pressure are presented. Possible influence of galvanic pair on an electrochemical situation near the top of corrosive-fatigue crack at different values of temperature is shown. The results of researches permit to estimate influence of temperature conditions AES on speed of growth of cracks in construction materials, and also in more detail to understand the mechanism of corrosive-tireless destruction, that is needed, at prognostication of firmness of construction materials of nuclear power units.

Постановка завдання. Проблеми корозії матеріалів у водних середовищах за високої температури під тиском є актуальними для атомної енергетики [1 – 4], що пов’язано з високим рівнем її оснащення дорогими металевими конструкціями [5]. Для прогнозування терміну експлуатації обладнання та встановлення його залишкового ресурсу важливо знати механізм впливу середовища на корозійні процеси за експлуатаційних умов. Одним з найнебезпечніших видів корозійних пошкоджень є корозійно-механічне руйнування металу. Середовище, посилюючи вплив механічних навантажень, сприяє зародженню корозійно-втомних тріщин та пришвидшенню їх росту.

Поширення корозійно-механічних тріщин пов'язують з роботою різних за природою корозійних елементів (гальванопар) в околі вершини тріщини. Існують різні думки щодо впливу гальванопар на прискорення корозійно-втомного руйнування [6, 7] металу. Складність полягає в тому, що для правильної оцінки їх впливу на ріст корозійно-механічних тріщин потрібно розділити їхню дію.

Експериментально визначати основні характеристики окремих гальванопар (електрорушійну силу та силу струму) всередині корозійно-механічної тріщини неможливо. Відомі дослідження стосуються їх сумарного впливу. Для кращого розуміння процесів і явищ, які протікають в околі вершини тріщини, та вкладу кожної з гальванопар в її ріст створити умови, за яких працювала б лише одна гальванопара та вивчати характеристики кожної з них зокрема, що можливо зробити лише шляхом моделювання.

Метою роботи було вивчення впливу гальванопари “свіжооновлена (СОП) – запасивована поверхні (ЗП)” сталі 12Х18Н10Т в знекисненій реакторній воді борного регулювання в інтервалі температур 25...300 °С за рівноважних тисків на швидкість росту корозійно-втомних тріщин..

Методика досліджень. Дослідження проводили на автоклавному обладнанні, описаному в [8 – 9]. Після досягнення автоклавом заданого режиму поверхню зрка зачищали і вимірювали зміну потенціалу в часі. Як електрод по-

рівняння використовували внутрішній хлоридсрібний електрод з 0,1 моляльним розчином KCl.

Проте потенціал системи не несе інформації про величину вкладу гальванопари “СОП – ЗП” у пришвидшення підростання корозійно-механічної тріщини. Для цього необхідно визначити струм, який протікає оновленою та запасивованою поверхнями. В реальних умовах, в тріщині, ця гальванопара є короткозамкненим елементом, омічний опір якого прямує до нуля. Поміряти струм в такому елементі неможливо. В зв’язку з цим процес моделювали так. Складали електрохімічне коло з запасивованого зразка та зразка з цього ж матеріалу, поверхню якого зачищали різцем. Кінці зразків були замкнуті через опір 0,5 Ом. Після виходу на заданий температурний режим поверхню робочого електрода зачищали і реєстрували зміну спаду напруги на кінцях опору в часі. Отримані дані перераховували в струм.

Результати досліджень та їх обговорення. Як видно з рис. 1 потенціал поверхні після її припиненя оновлення у всьому діапазоні температур облагороджується, досягаючи через 7 – 90 хв. свого стаціонарного значення, що свідчить про схильність сталі до пасивації.

Величина потенціалу визначається реакціями на поверхні сталі, а його зміна в часі характеризує зміну стану поверхні робочого електрода. В даному випадку за швидкістю зміни потенціалу можна оцінити швидкість утворення на сталі пасивуючої плівки. З проведених досліджень витікає, що потенціал сталі 12Х18Н10Т після зачищування найповільніше стабілізується за 22 °С. В інтервалі температур 22…130 °С швидкість стабілізації потенціалу зростає, а далі незначно зменшується. Тобто, сталь 12Х18Н10Т пасивується найповільніше за 22 °С, а максимум швидкості її пасивації знаходиться за 130 °С.

На основі цих даних будували залежності потенціалів оновленої ($\Delta\varphi_{СОП}$) та запасивованої ($\Delta\varphi_{ЗП}$) поверхонь і їх різниці ($\Delta\varphi$) від температури (рис. 2).

Видно, що $\Delta\varphi_{СОП}$ (залежність 1) зі зростанням температури від 22 до 130 °С зростає на ~130 мВ. В інтервалі температур 130…160 °С він стрімко зміщується в бік додатніших значень після чого спостерігається незначне його зростання, а вище 200 °С – практично не змінюється. $\Delta\varphi_{ЗП}$ від 22 до 130 °С зростає на 150 мВ, після чого спостерігається його стрімке спадання (приблизно на 500 мВ) з мінімумом за 130 °С і наступний стрімкий ріст (більш ніж на 600 мВ). Вище 180 °С $\Delta\varphi_{ЗП}$ (залежність 2) майже не змінюється. Абсолютна величина різниці потенціалів між СОП та запасивованою поверхнею

(залежність 3) з ростом температури зменшується, причому, особливо швидко – в діапазоні температур ~130…165 °С. При подальшому зростанні температури Δφ незначно зростає.

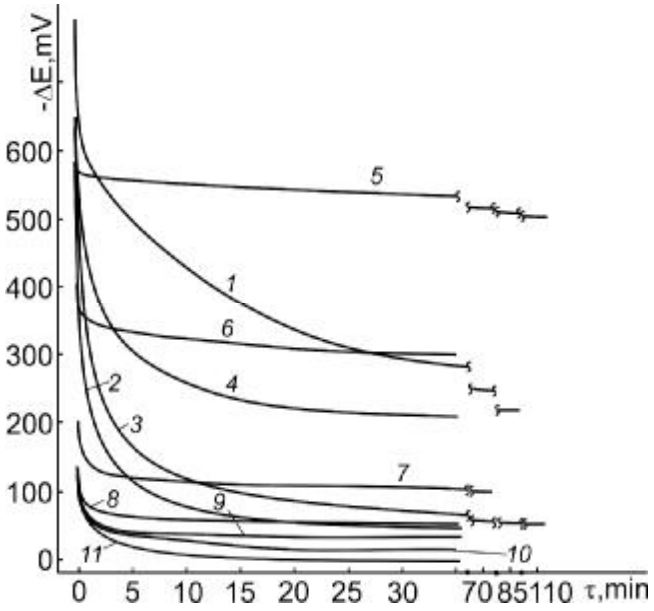


Рис. 1. Залежності потенціалу сталі 12Х18Н10Т в реакторній воді борного регулювання від часу витримки, після зняття поляризації за температур, ºС:
1 – 22; 2 – 60; 3 – 75; 4 – 105; 5 – 130; 6 –145; 7 – 160; 8 – 185; 9 – 215; 10 – 245; 11 – 300

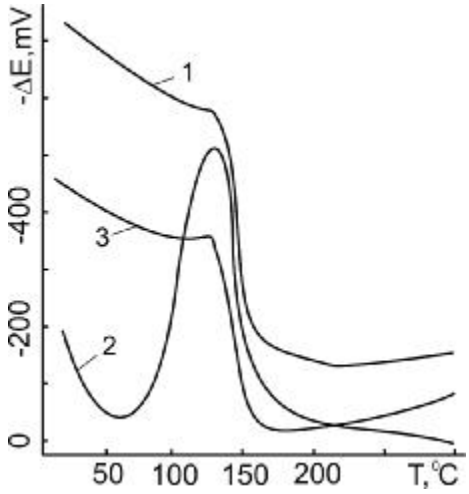


Рис. 2. Температурні залежності потенціалів сталі 12Х18Н10Т в реакторній воді борного регулювання:
1 – $\Delta\varphi_{СОП}$; 2 – $\Delta\varphi_{ЗП}$; 3 – Δφ.
$\Delta E=\Delta\varphi_{СОП}, \Delta\varphi_{ЗП}, \Delta\varphi$

Різку зміну $\Delta\varphi_{СОП}$, $\Delta\varphi_{ЗП}$ можна пояснити тим, що саме в інтервалі температур 140…180 °С відбувається перехід до утворення змішаних оксидів типу шпінелей $FeCr_2O_4$, $NiFe_2O_4$ [10–13].

Вивчення роботи гальванопари “СОП – запасивована поверхня” проводили за допомогою залежностей “густина струму – час”.

Після зачищення поверхні густина струму стрімко зменшується і, залежно від температури, за 30...70 s спадає майже до нуля (рис. 3). Зменшення часу репасивації поверхні за умов функціонування гальванопари “СОП – ЗП” порівняно з репасивацією за її відсутності (рис. 1) свідчить про значний вклад цієї гальванопари в прискорення підростання корозійно-втомних тріщин. Очевидно, в результаті її роботи, оновлена поверхня вершини тріщини поляризується, внаслідок чого пришвидшуються анодні процеси, в тому числі і пасиваційні.

На основі експериментальних даних (рис. 3) побудовано залежності густини струму гальванопари “СОП – ЗП” від температури (рис. 4) через певні проміжки часу після припинення зачистки поверхні робочого електрода.

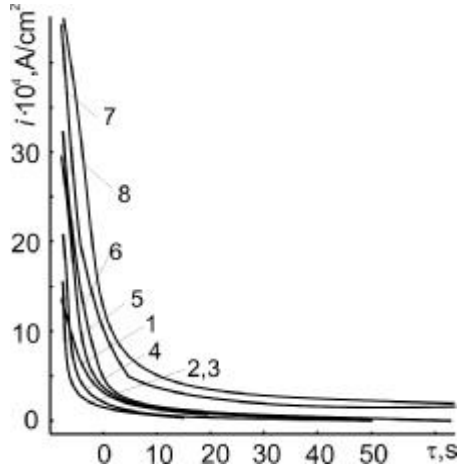


Рис. 3. Зміна в часі густини струму гальванопари ”СОП – запасивована поверхні“ сталі 12Х18Н10Т в реакторній воді борного регулювання за температур, °С:
1 – 25; 2 – 70; 3 – 140; 4 – 170;
5 – 200; 6 – 230; 7 – 250; 8 – 300

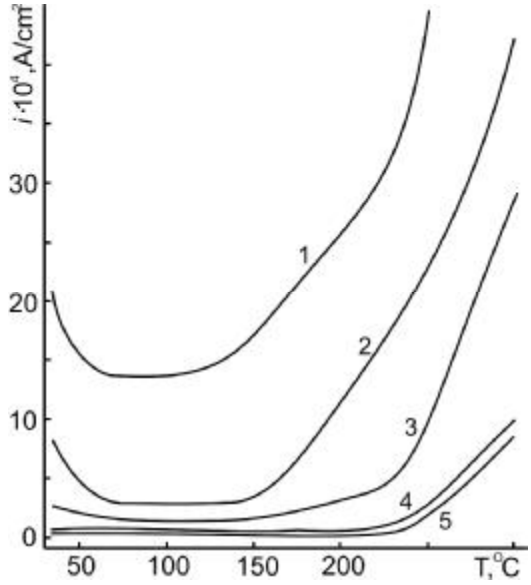


Рис. 4. Температурні залежності густин струмів репасивації гальванопари “СОП – запасивована поверхня” сталі 12Х18Н10Т в реакторній воді борного регулювання через проміжки часу після зачистки, с:
1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 30; 5 – 60

Видно, що в перший момент після зачищення (криві 1 та 2) до температури ~70 °С густина струму незначно зменшується , після чого залишається практично незмінною до ~130...150°С відповідно і далі стрімко зростає. За більших часів експозиції струм гальванопари залишається незмінним до ~220…240 °С після чого стрімко зростає. Отже, до температури 130…150 °С гальванопара практично не впливає на швидкість репасивації, а за вищих температур – прискорює її, особливо відчутно після ~ 230 °С.

Оцінку корозійної поведінки сталі за різних температур проводили на основі поляризаційних залежностей сталі в робочому середовищі (рис. 5).

Наявність пасивної області на поляризаційних кривих свідчить про те, що в інтервалі температур 25…300 ºС сталь 12Х18Н10Т знаходиться в стійкому пасивному стані з низькими струмами розчинення (таблиця).

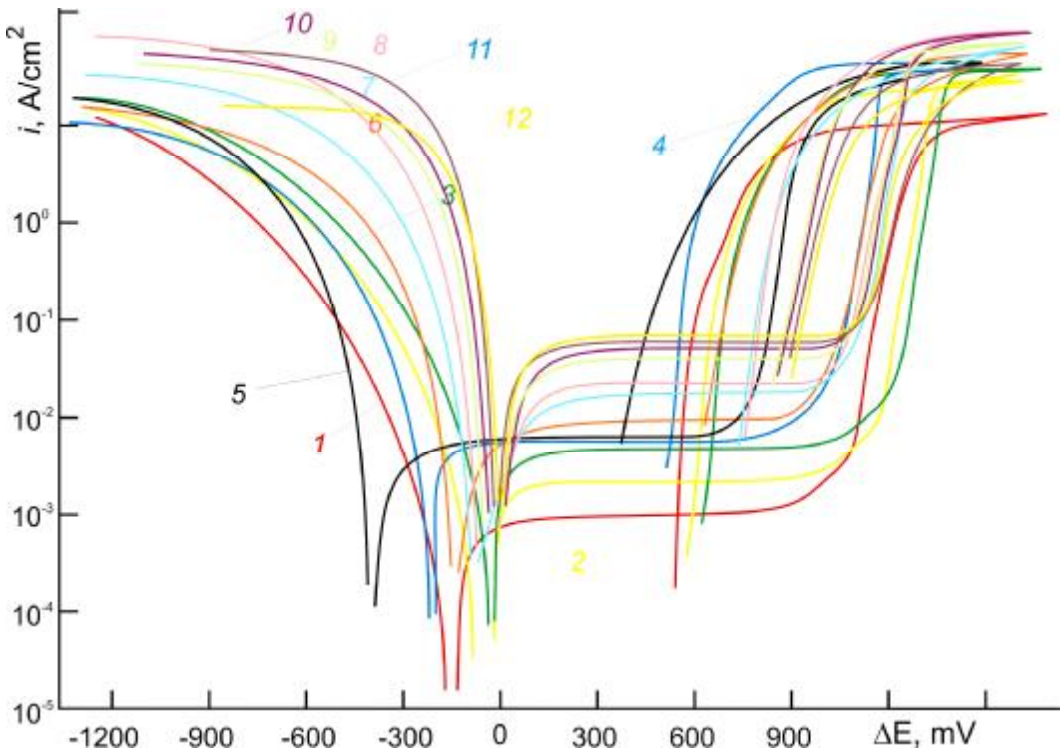


Рис. 5. Поляризаційні залежності сталі 12Х18Н10Т в реакторній воді борного регулювання за температур, ºС: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100; 5 – 125; 6 – 150; 7 – 175; 8 – 200; 9 – 225; 10 – 250; 11 – 275; 12 – 300

Таблиця

Основні електрохімічні характеристики сталі 12Х18Н10Т в реакторній воді борного регулювання в інтервалі температур 25...150 ºС

t, °C	25	50	75	100	125	150
$\Delta\varphi_{кор}$, мВ	-154	-88	-19	-201	-313	-148
$i_{кор}$, мА/см^2	$3{,}2\cdot10^{-4}$	$6{,}8\cdot10^{-4}$	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$3{,}2\cdot10^{-3}$	$2{,}7\cdot10^{-3}$	$3{,}8\cdot10^{-3}$
$\Delta\varphi_{пу}$, мВ	1065	1158	1200	992	783	1020
$\Delta\varphi_{рп}$, мВ	526	598	658	518	382	639
$\Delta\varphi_{пу}$-$\Delta\varphi_{кор}$, мВ	1219	1246	1219	1193	1096	1168
$\Delta\varphi_{рп}$-$\Delta\varphi_{кор}$, мВ	680	686	677	719	695	787
t, °C	175	200	225	250	275	300
$\Delta\varphi_{кор}$, мВ	-67	-38	-26	-19	-11	2
$i_{кор}$, мА/см^2	$5{,}2\cdot10^{-3}$	$7{,}1\cdot10^{-3}$	$1{,}1\cdot10^{-2}$	$1{,}3\cdot10^{-2}$	$1{,}8\cdot10^{-2}$	$2{,}0\cdot10^{-2}$
$\Delta\varphi_{пу}$, мВ	1048	1053	1077	1092	1102	1121
$\Delta\varphi_{рп}$, мВ	752	778	852	877	901	926
$\Delta\varphi_{пу}$-$\Delta\varphi_{кор}$, мВ	1115	1091	1003	1111	1113	1123
$\Delta\varphi_{рп}$-$\Delta\varphi_{кор}$, мВ	819	816	878	896	912	924

* – $i_{кор}$ – струм корозії; $i_{пас}$ – струм пасивації; $\Delta\varphi_{кор}$ – потенціал корозії; $\Delta\varphi_{пу}$ – потенціал пітінгоутворення; $\Delta\varphi_{рп}$ – потенціал репасивації.

При зростанні температури від 25 до 150 ºС струми корозії зростають приблизно на два порядки (від $3{,}2\cdot10^{-4}$ до $2{,}0\cdot10^{-2}$ мА/см^2), причому в основному це відбувається до 100 ºС ($3{,}2\cdot10^{-3}$ мА/см^2).

Корозія сталі контролюється анодними процесами. Натомість граничні катодні струми змінюються менше (спостерігається незначне монотонне їх зростання до 250 ºС, а далі до 300 ºС незначне зменшення) і знаходяться в межах ~$1{,}0\cdot10^1$…$5{,}0\cdot10^1$ мА/см^2. Тобто зростання струмів корозії відбувається за рахунок підвищення швидкості анодних процесів.

Наявність петлі гістерезису на анодних вітках поляризаційних кривих свідчить про схильність сталі 12Х18Н10Т до пітінгоутворення. Це підтверджує і візуальний огляд зразків після експерименту. Петля гістерезису охоплює діапазон потенціалів, в яких пітінги, що розвиваються, не репасивуються. Потенціал корозії сталі за всіх досліджуваних температур знаходиться поза зоною петлі гістерезису. Значить пітінги, які зародилися з якоїсь причин, будуть пасивуватися і не буде відбуватися їхній подальший розвиток.

Співвідношення Δφ-критеріїв свідчить, що схильність сталі 12Х18Н10Т в реакторній воді борного регулювання до пітінгової корозії є найменшою за ~ 125 ºС.

Проте, якщо підвищити оксидно-відновний потенціал системи, наприклад вводом достатньої концентрації сильних окисників, то потенціал корозії може зміститися в бік додатніших значень, що обумовить розвиток активних пітінгів, які можуть стати центрами зародження корозійно-механічних тріщин.

Висновки. З’ясовано, що сталь 12Х18Н10Т в реакторній воді борного регулювання в інтервалі температур 25…300 ºС за рівноважних тисків знаходиться в стійкому пасивному стані. Показано, що внаслідок функціонування гальванопари “СОП – ЗП” сталі 12Х18Н10Т пришвидшуються анодні процеси. Зі зростанням температури від 25 до 300 °С швидкість корозії сталі збільшується на два порядки. Встановлено, що схильність сталі 12Х18Н10Т до пітінгоутворення в реакторній воді борного регулювання найменша за температури ~ 125 °С.

Список літератури: **1.** *Scasso M.* Comparison of the current regulatons concerning the residual life assessment of components designet for high temperature service / *M. Scasso, A. Lauro, G. Canale* // Weld. world. – 1995. – Vol. 35, № 5. – P. 335 – 340. **2.** *Злепко В. Ф.* Задачи повышения надёжности и долговечности теплосилового оборусования / *В. Ф. Злепко* // Теплоэнергетика. – 1996. – № 7. – С. 40 – 44. **3.** *Антонов А. В.* Об определении ресурса изделий атомных станций / *А. В. Антонов* // Надёжн. и контроль качества. – 1996. – № 10. – С. 42 – 49. **4.** *Copalakrishnan A.* Management of againg of nuclear facilities / *A. Copalakrishnan* // BARC News Lett. – 1994. – № 119. – P. 8 – 111.

5. *Акользин П. А.* Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования / *П. А. Акользин.* – М. : Энергоиздат, 1979. – 304 с. **6.** *Петров Л. Н.* Коррозия под напряжением / *Л. Н. Петров.* – К. : Вищ. шк., 1986. – 144 с. **7.** *Петров Л. Н.* Гальванические элементы в трещинах коррозионного растрескивания / *Л. Н. Петров* // Физ.-хим. механика материаллов. – Львов. – 1989. – № 1. – С. 27 – 31. **8.** Electrochemical behavior of carbon and low-alloy steels in water at elevated temperatures : The European Corrosion Congres. Reliability management of sustems. "EUROCORR-2006" / [*V. Pokhmurskii1, I. Antoschak1, M. Khoma1, H. Pokhmurska*] / Maastricht (the Netherlands), 25 – 28 Sept. 2006. – P. 7. **9.** *Антощак І.* Електроди порівняння для електрохімічних досліджень в високотемпературних водних середовищах під тиском / *І. Антощак, М. Чучман //* ФХММ. – 2007, Спеціальний випуск № 6. Електрохімічний захист і корозійний контроль. – С. 91 – 96. **10.** Interaction of nickel ions with magnetite particles in high-temperature water / [*K. A. Dinov, K. Ishigure, D. Hiroish, C. Matsuura*] // Nucl. Technol. – 1994. – Vol. 106, № 2. – P. 177 – 185. **11.** *Garter J. H.* Oxide films produced by EDTA treatmeut of chromium – conteining alloes and the potential of this process for precouditioning primary eirenits / *J. H. Garter, B. P. Gay, J. C. Riviere* // "Water chem. and corros. nucl. Power plauts. Proc. Int. Symp., Vinna, Nov. 22 – 26, 1982. – Vinna, 1982. – P. 451 – 464. **12.** *Cubiciotti D.* Potential – pH diagrams for alloy water systems under LWR conditions / *D. Cubiciotti* // J. of Nucl. Mater. – 1993. – Vol. 201, № 2. – P. 176 – 183. **13.** *Beverskog B.* Revised Pourbaix diagrams for iron at 25 – 300 °C / *B. Beverskog, I. Puigdomench* // Corros. Sci. – 1996. – Vol. 38, № 12. – P. 2121 – 2135.

Надійшла до редколегії 15.04.09

УДК 669.620.193.197

Е.В. ВЛАСОВА, канд. техн. наук, ***Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ***, докт. техн. наук, ***Ю.А. КРЫЛОВА***, НМетАУ, г. Днепропетровск, Украина.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

В результаті проведених досліджень встановлено, що серед покриттів, що містять фосфати, покриття, отримане на сталі 08кп з 12 % водного розчину (pH = 12) натрій триполіфосфату, забезпечує максимальний зсув електродного потенціалу сталі в 0,1 н Na_2SO_4 в позитивний бік, та характеризується найбільшою питомою масою та мінімальною пористістю. Натурними випробуваннями в умовах атмосферної корозії підтверджена його захисна здатність на термін до 20 діб.

As a result of fulfilled investigations it is set, that among protectives which contain phosphates , the protective got at 08 кп steel with 12 % water solution (pH = 12) of sodium tripolyphosphate, ensures the maximum run of electrode potential of steel in 0,1 n Na_2SO_4 at a positive side, and it is characterized by the most density and minimum of porosity. Protective property at the term of 20 days of this protective is considered by nature testing in the case of atmosphere corrosion.

Введение. В практике металлургического производства для межоперационной защиты металлопроката наиболее распространенными являются неорганические водорастворимые составы, которые качественно можно разделить на следующие группы: содонитритные, тринатрийфосфатные, щелочные и хромсодержащие [1 – 4]. К недостаткам при их использовании следует отнести ненадежность защиты, вредность, плохие условия труда. Применение хроматов невозможно из-за токсичности, сложности их обезвреживания. К свойствам, ограничивающим применение некоторых неорганических ингибиторов, следует отнести влияние pH среды и наличие критической концентрации, ниже которой стимулируется коррозия.

Поэтому разработка новых эффективных, экологически безвредных и сравнительно дешевых средств межоперационной защиты металлопроката от коррозии является актуальным для улучшения качества металлических изделий и снижения себестоимости продукции.

Фосфаты и полифосфаты – это неорганические анодные ингибиторы-пленкообразователи, применяющиеся для защиты железа и стали в водных средах, имеющих реакцию, близкую к нейтральной [4, 5]. В отличие от наиболее распространенных при межоперационной защите контактных ингибиторов – типичных пассиваторов, нитрита натрия и хроматов, особенностью механизма защиты стали моно- и полифосфатами является то, что образование защитной пленки на поверхности железа, состоящей из гидрооксида железа (III), и уплотненной фосфатом железа (II) возможно только в присутствии кислорода. Такая пленка, блокируя поверхность металла, снижает скорость его коррозии [1, 4, 5].

Для разработки эффективного средства межоперационной защиты металлопроката на основе фосфатсодержащих покрытий необходимо изучить их индивидуальные противокоррозионные свойства.

Методика исследований. В данной работе проведены сравнительные исследования физических и защитных свойств покрытий, полученных на стали 08кп после обработки ее поверхности однокомпонентными водными растворами различной массовой доли монофосфатов натрия: дигидрофосфата (NaH_2PO_4), гидрофосфата (Na_2HPO_4) и фосфата (Na_3PO_4) натрия, а также триполифосфата ($Na_5P_3O_{10}$) натрия.

Методика исследований включала гравиметрический метод определения удельной массы покрытий, оценку их пористости методом наложения реплик, контроль pH растворов.

Для определения защитных свойств покрытий использовали метод измерения электродного потенциала. Определение электродных потенциалов проводили в течение 30 минут с использованием электрохимической ячейки и потенциостата ПИ-50-1 при температуре 22 °С в 0,1 н растворе сульфата натрия, который моделирует условия атмосферной коррозии. Рабочие электроды представляли собой стальные квадратные пластины площадью 50 $см^2$ с заранее нанесенным покрытием. Для этого стальные пластины, очищенные от оксидов и обезжиренные, окунали в нагретые до температуры 70 – 75 °С водные растворы исследуемых фосфатов и выдерживали 5 минут. После этого образцы сушили в естественных условиях в течение 1 суток. В качестве контрольного использовали образец с покрытием, полученным из водного раствора известного контактного ингибитора $NaNO_2$.

Обсуждение результатов. Результаты проведенных исследований показали, что с увеличением массовой доли компонентов в водном растворе от 3 до 12 % удельная масса опытных покрытий, полученных из фосфатсодержащих растворов (в зависимости от их состава) и контрольного покрытий увеличивается в 2 – 3,5 раза, а их пористость при этом уменьшается. Наиболее значительное увеличение удельной массы и уменьшение пористости наблюдается у покрытия, полученного из 12 % раствора (pH = 12) триполифосфата натрия (рис. 1 а, б), что объясняется, по-видимому, наибольшей по сравнению с монофосфатами массой молекулы данного вещества.

Результаты измерения электродного потенциала стали 08кп с опытными покрытиями показали, что наиболее отрицательные его значения характерны для покрытий, полученных из водных растворов монофосфатов натрия: Na_3PO_4, NaH_2PO_4, Na_2HPO_4. При этом для данного вида покрытий, полученных из водных растворов с массовой долей компонентов 3 %, в начальный момент времени значения электродного потенциала стали незначительно превышают значение потенциала стали без покрытия. Однако, вскоре происходит быстрое разблагороживание стали с этими покрытиями и их электродные потенциалы устанавливаются отрицательнее, чем потенциал чистого металла (рис. 2 а).

Установившиеся значения электродного потенциала стали с покрытиями, полученными из растворов с массовой долей монофосфатов натрия 12 %, характеризуются еще более отрицательными значениями (рис. 2 б).

Наиболее отрицательный электродный потенциал у стали с покрытием, полученным из раствора Na_2HPO_4 (pH = 9). По-видимому, все эти покрытия

либо слишком тонкие, либо более пористые и поэтому имеют слабые защитные свойства.

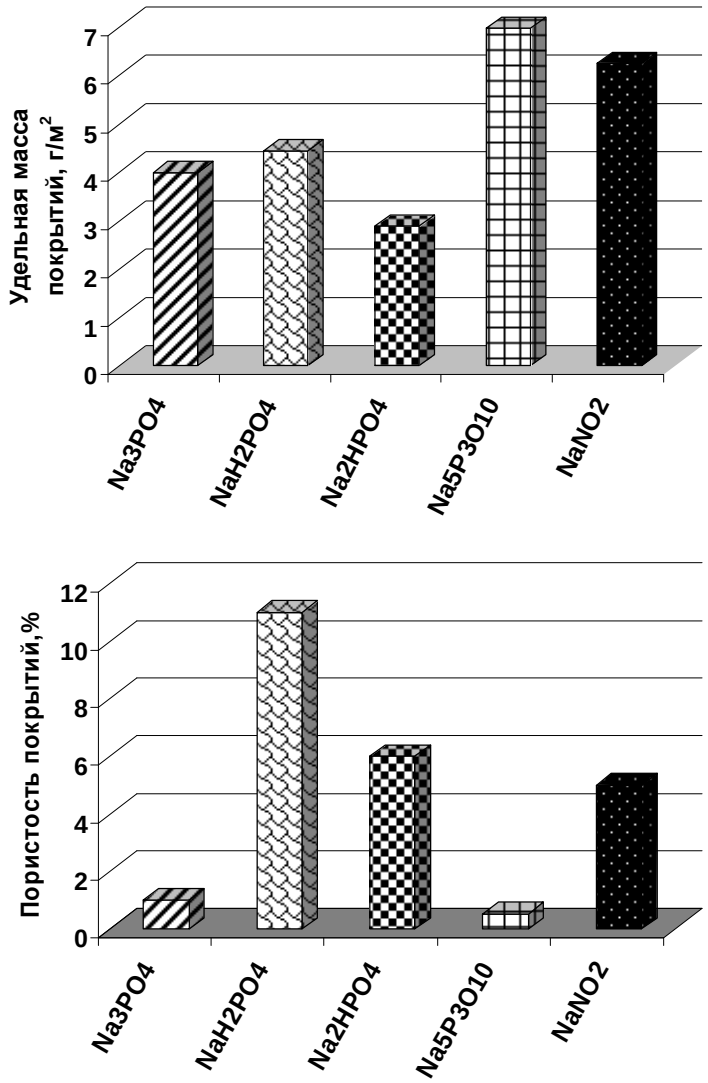
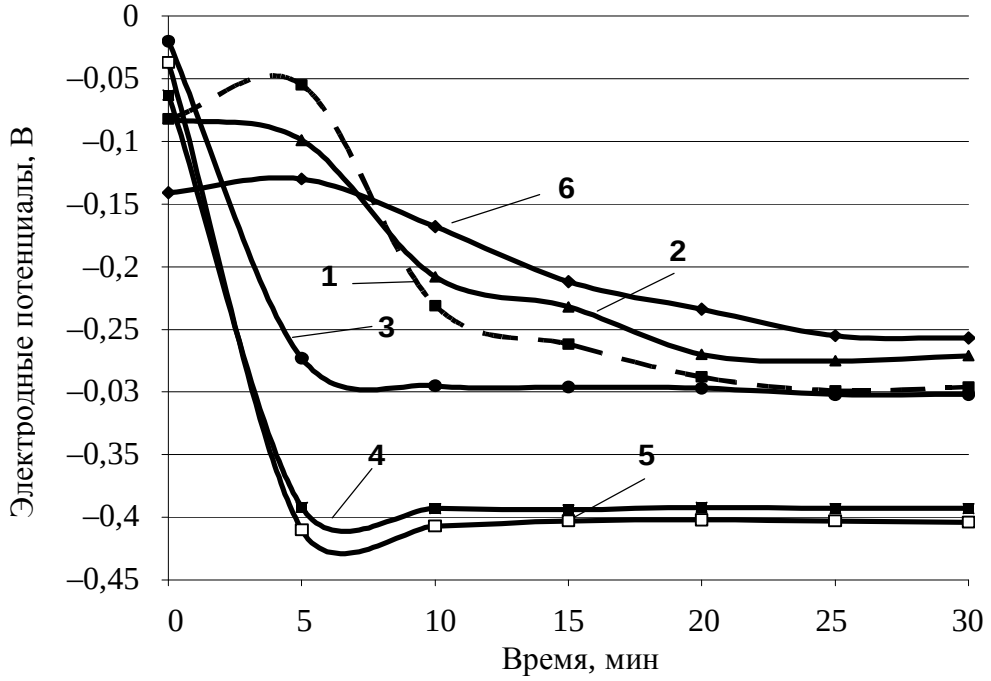
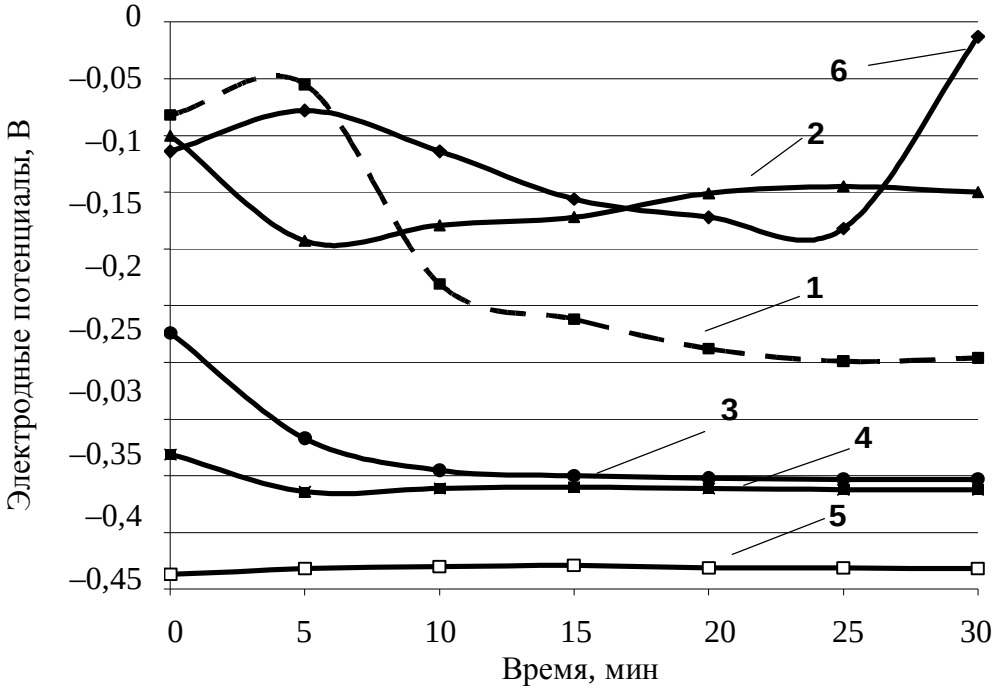


Рис. 1. Удельная масса (а) и пористость (б) опытных и контрольного покрытий

Вместе с тем было установлено, что стальные образцы с покрытиями, полученными из водных растворов триполифосфата натрия с массовой долей 12 % характеризуются наиболее электроположительными значения электродных потенциалов (рис. 2 а, б). Натурные испытания (по ГОСТ 9.509), проведенные в течение 20 суток в условиях атмосферной коррозии, показали отсутствие коррозионных поражений на образцах с покрытием данного вида. Покрытия, образованные монофосфатами натрия, обладали защитной способностью не более 5 – 8 суток, контрольное покрытие – до 10 суток.



а



б

Рис. 2. Изменение электродного потенциала в 0,1 н Na_2SO_4 стали 08кп с покрытиями, полученными из водных растворов солей с массовой долей 3 % (а) и 12 % (б): 1 – металл без покрытия; покрытия, полученные из растворов: 2 – $NaNO_2$; 3 –Na_3PO_4; 4 – Na_2HPO_4; 5 – NaH_2PO_4; 6 – $Na_5P_3O_{10}$

Выводы. Анализ полученных результатов показал, что среди исследуемых фосфатных покрытий наиболее эффективное защитное покрытие формируется из 12 % раствора триполифосфата натрия. При этом данное покры-

тие характеризуется наибольшей удельной массой, минимальной пористостью, что обеспечивает максимальный сдвиг электродного потенциала в положительную сторону. Защитная способность данного покрытия в условиях атмосферной коррозии сохраняется до 20 суток.

Список литературы: **1.** *Улиг Г.* Коррозия металлов (основы теории и практики) / *Г. Улиг.* – Издательство «Металлургия», 1968. – 308 с. **2.** *Розенфельд И. Л.* Атмосферная коррозия метал лов / *И. Л. Розенфельд.* – М. : Издательство АН СССР, 1960. – 374 с. **3.** *Розенфельд И. Л.* Ингибиторы атмосферной коррозии / *И. Л. Розенфельд, В. П. Персианцева.* – М. : Наука, 1985. – 278 с. **4.** *Хаин И. И.* Теория и практика фосфатирования металлов / *И. И. Хаин.* – Л. : Химия, 1973. – 310 с. **5.** *Акользин А. П.* Противокоррозионная защита стали пленкообразователями / *А. П. Акользин.* – М. : Металлургия, 1989. – 192 с.

Поступила в редколлегию 05.06.09

УДК 665.213:628.33

К.О. ДУБИНЕЦЬ, здобувач ХДУХТ
Н.В. ФЕДАК, канд. техн. наук, ХДУХТ, м. Харків

ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОФЛОТАЦІЇ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ЯКІ УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ КАПСУЛЬОВАНОГО РИБ'ЯЧОГО ЖИРУ

У статті наводяться результати дослідження очищення стічних вод, які утворюються у виробництві капсульованого риб'ячего жиру. Стічні води утворюються при підготовчих операціях, при капсулюванні, при використанні води як середовища, яке охолоджує, а також при санітарній обробці технологічного устаткування. Головним забрудником цих вод є риб'ячий жир і транспортна рослинна олія у вигляді емульсій. Скидання цих стічних вод без очищення, недопустимі з точки зору охорони довкілля.

There are results of research for cleanings of sewages which are driven appearing in the production of capsulation of fish fat. Sewages appear at preparatory operations, at capsulation at the use of water as coolant, and also at the sanitization of technological equipment. The main pollutant of these waters are cod-liver oil and transport vegetable butter as emulsion. Throwing down of these sewages without cleaning unit admits from point of guard of environment.

Постановка проблеми в загальному вигляді і її зв'язок з важливими науковими або практичними завданнями. Очищення стічних вод рибообробних підприємств виробляють механічними, физико-хімічними і біологічними методами. Маючи дані за кількістю стічної води, яка утворюється, і їх характеристиці, за забрудника, і знаючи вимоги до очищеної води і з урахуванням техніко-економічних показників, вибирають оптимальний метод їх очищення. Для ліквідації бактерійного забруднення стічних вод застосовують їх знезараження. Очищення стічних вод повинне забезпечувати мінімальне скидання стічних вод у водоймище, або максимальне використання очищених стічних вод у технологічних процесах і системах оборотнього водопостачання [1].

Очищення локальної стічної води, що має місце в нашому випадку, фактично є продовженням технологічного процесу виробництва [2]. Об’єми води, як правило, невеликі, але вони дуже забруднені жировими речовинами, які вимагають спеціального підходу до вирішення вибору методу очищення. При цьому витягнутий жир, бажано використовувати на кормові або технічні цілі [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій в яких почато вирішення даної проблеми і на яки спирається автор. Наявні літературні дані свідчать проте, що для цих цілей можуть використовуватися регенераційні методи очищення: проціджування, відстоювання, флотація, адсорбція, ультрафільтрація та інші.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, яким присвячується дана стаття. Враховуючи невеликі обсяги даного виробництва, метод очищення стічної води має бути не лише ефективним але і не дорогим.

Мета роботи. Вибір і вивчення методу очищення стічної води для малого виробництва капсульованого риб’ячого жиру.

Виклад основного матеріалу досліджень з повним обгрунтуванням отриманих наукових результатів. У результаті аналізу літературних даних, що до очищення води від риб'ячого жиру і транспортного масла, найбільший інтерес представляє метод електрофлотації.

Флотація – процес молекулярного прилипання часток матеріалу, що флотує, до поверхні розділу двох фаз, зазвичай газу (частіше за повітря) і рідини – стічної води. Процес очищення виробничих стічних вод, які містять тонку суспензію, жири, білки, масла, методом флотації полягає в утворенні комплексів часток – бульбашка, спливанні цих комплексів і видаленні пінного шару, що утворився з поверхні обробленої рідини.

Суть способу електрофлотації очищення стічних вод полягає в перенесенні забруднюючих часток з рідини на її поверхню за допомогою бульбашок газу, що утворюються при електролізі стічних вод. Електрофлотацію здійснюють, пропускаючи через воду постійний струм. У процесі електролізу води, на катоді виділяється водень, а на аноді – кисень.

Основну роль в процесі флотації часток виконують бульбашки, які виділяються на катоді. Густина струму на катоді складає зазвичай 100 – 300 А/м^2. Бульбашки газу виникають на поверхні електроду, зростають і після досягнення певного діаметру відриваються від поверхні. Виникнення бульбашок на електродах, як і при кипінні рідин, відбувається в деяких крапках – центрах газоутворення (виступах, шорсткостях і т. п.).

Розмір бульбашок, які відриваються від поверхні електроду, залежить не лише від величини краєвого кута змочування, але і від кривизни поверхні електроду. Заміна пластинчастих катодів на дротяну сітку приводить до зменшення розмірів бульбашок і, отже, до підвищення ефективності очищення води.

Як показали наші дослідження, із збільшенням товщини дроту, розміри бульбашок зростають. Величина бульбашок водню, що виділяються на дротяному катоді з міді і незаіржавіючої сталі (діаметром 0,2 – 1,5 мм), із незаіржавіючої збільшенням товщини дроту катода зростає від 17 – 62 до 120 – 140 мкм і більш.

Таким чином, ефективність процесу очищення електрофлотацією стічних вод, залежить від числа і величини бульбашок. Для здобуття необхідного числа бульбашок певного розміру, необхідний правильний підбір матеріалу і діаметру дроту катода, а також густини струму. Змінюючи густину струму, можна варіювати ступень насичення пульпи бульбашками і, таким чином, регулювати швидкість очищення флотації вод. Із збільшенням ступеня насичення пульпи бульбашками швидкість електрофлотації підвищується до оптимального значення густини струму (200 – 60А/м^2) і газовмісту 0,1 %. Подальше збільшення густини струму не призводить до прискорення процесу

флотації через утворення в пульпі потоків, які призводять до відриву бульбашок від зважених часток. Оптимальна густина струму при очищенні води від жиру складає 100 – 150 А/м^2, що відповідає ступеню насичення води бульбашками водню, що дорівнює 0,05 %.

Атомарний кисень, який виділяється на аноді, призводить до окислення органічних речовин і відповідно до зниження величин ХПК і БПК стічних вод.

Вимоги до матеріалу анода визначаються електрохімічною розчинністю під дією постійного струму. У даний час застосовують анодні електроди «ОРТА», які характеризуються в порівнянні з електродами графіту більшою довговічністю і малою товщиною (1 – 2мм). Дешевшими, але не настільки довговічнішими, є титанові аноди, покриті окислами кобальту і марганцю.

До матеріалів катода пред'являються вимоги по його корозійної стійкості до стічної води і продуктів електролізу. Враховують також енерговитрати при здобутті водню, оскільки вони залежать від матеріалу електродів.

При висоті робочого шару води в установці близько 1 м, при щільності струму 150 А/м^2, при температурі 15 – 25 °С, pH середовища 6,5 – 7,7 електрофлотація в перебігу 150 хв. дозволяє витягувати до 80 % жиру з стічних вод. При цьому ХПК знижується до 55 %, а ефект знезараження досягає 90 – 99 %.

Наявність в стічній воді солей жорсткості, збільшує її електропровідність і робить процес економічно доцільним. У стічній воді завжди присутня невелика кількість куховарської солі, тому при пропусканні струму через воду при електрофлотації відбувається її електроліз, в результаті якого виділяється активний хлор. У результаті подальших хімічних реакцій виходять OCl^- і атомарний кисень. Завдяки високим окислювальним властивостям атомарного кисню і іонів OCl^- здійснюється окислення органічних речовин і знезараження стічної води. Окислювальними процесами, супутніми електрофлотації, пояснюється і зниження ХПК очищених стічних вод.

На рисунку представлена експериментальна схема однокамерної установки електрофлотації.

Це чотиригранна судина 5, в якої дно знаходиться під невеликим кутом до горизонту. Електроди у вигляді плоских листів 6, 10 розташовані на дні установки. Між електродами поміщена діафрагма 11, яка дозволяє зменшити відстань між електродами і відповідно понизити на них напругу. Матеріалом діафрагм можуть служити азбестові тканини. Вживання такої конструкції з

розділенням газів запобігає утворенню вибухонебезпечної суміші – гримучого газу (2/3 водню і 1/3 кисню).

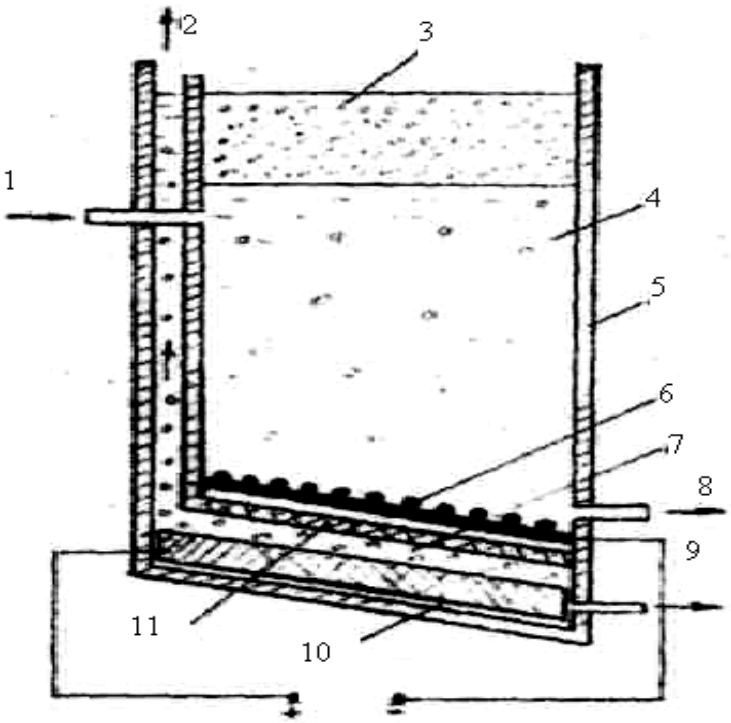


Рисунок – Експериментальна схема однокамерної установки флотації з діафрагмою: 1 – впускання стічною води; 2 – відведення кисню; 3 –піна; 4 – флотаційна камера; 5 – корпус; 6 – катод; 7 – канал для відведення кисню; 8 – випуск стічної води; 9 – випуск води з анодного простору; 10 – анод; 11 – діафрагма.

У результаті проведених нами експериментальних робіт, рекомендуються наступні параметри обробки: густина струму – 100 А/м^2, напруга – 8 ÷ 10 В, висота стовпа води – 0,5 ÷ 1,0 м, рух води зверху вниз із швидкістю 4 м/год у напрямі електродів.

Отримувана при електрофлотації піна складає до 1,5 % від кількості обробленої стічної води і має вологість 95 – 98 %. При відстоюванні вона руйнується за 15 – 30 хв.

Перспективи подальшого розвитку даного напряму Надалі вважаємо за доцільне провести роботи по вивченню можливості вживання електрофлатоційного методу для очищення стічної води, які утворюються при виділенні жиру з печінки акул. Труднощі вирішення даної проблеми полягають в тому, що дані води сильно забруднені не лише жиром але і білковими речовинами з утворенням стійкої емульсії.

Висновки. Електрофлатоційний метод дозволяє досить добре очистити від жиру і знешкодити стічні води, які утворюються при капсулюванні риб'ячого жиру. До достоїнств способу електрофлотації можна віднести наступне: простота конструкції, відсутність механізмів, що обертаються, можливість регулювання швидкості процесу.

Список використаної літератури: 1. *Андрусенко П. И.* Малоотходная и безотходная технология при обработке рыбы / *П. И. Андрусенко*. – М. : ВО «Агропромиздат», 1988. – 108 с. **2.** *Борисочкина Л. И.* Зарубежные исследования в области использования безотходных и малоотходных технологических процессов при обработке рыбного сырья: Экспресс-информация / *Л. И. Борисочкина* / ЦНИИТЭИРХ. – Сер. 3 Обработка рыбы и морепродуктов. – М. : 1984. – Вып. 6. – С. 3 – 15. **3.** *Брихис Л. В.* Способы и устройства для очистки сточных вод рыбообрабатывающих предприятий: Обзорная информация / ЦНИИТЭИРХ. – Сер. 3. Технологическое оборудование рыбной промышленности. – М. : 1979. – Вып. 3. – 31 с.

Надійшла до редколегії 17.06.08.

УДК 620.195; 541.135

М.В. ВЕДЬ, докт. техн. наук, ***М.Д. САХНЕНКО***, докт. техн. наук,
І.Ю. ЄРМОЛЕНКО, ***М.С. ПАНКРАТЬЄВА***, НТУ "ХПІ", Харків

АНОДНА ПОВЕДІНКА ВОЛЬФРАМВМІСНИХ СПЛАВІВ У ЛУЖНИХ КОМПЛЕКСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

Досліджено анодне розчинення сплаву WC-Co у комплексних лужних електролітах і встановлено залежність ефективності процесу від складу та pH електроліту. Проаналізовано природу реакцій, які обумовлюють характер залежностей. Визначено діапазон співвідношення концентрацій компонентів електроліту, який сприяє швидкісному селективному розчиненню складових сплаву.

WC-Co alloy anodic dissolution in complex alkaline electrolytes as well as process effectiveness dependence on electrolyte composition and pH were studied. The reaction's nature affected on the dependence's characteristics was analyzed. The ratio of electrolyte component's concentration provided the acceleration of alloy's components dissolution was determined.

Вступ. Перероблення вторинної сировини, яке завжди було і залишається досить актуальним питанням, має певну економічну та екологічну привабливість. Останнім часом значну увагу дослідників привертає рециклінг сплавів вольфраму, оскільки вольфрам є не тільки стратегічним матеріалом, а й

доволі розповсюдженим легувальним елементом, який застосовують для виробництва твердосплавних хірургічних і різальних інструментів, лопаток турбін, каталізаторів тощо. Особливості хімічних властивостей вольфрамвмісних сплавів обумовлюють доцільність застосування електрохімічних методів їх переробки з метою селективного розділення компонентів сплаву при низьких витратах енергії та використанні досить нескладного серійного обладнання. Важливим технологічним аспектом такого методу є обґрунтування складу електроліту та режимів анодного розчинення сплавів вольфраму.

Сульфатна кислота, яка є основою деяких відомих електролітів, виявляє хімічну агресивність до матеріалу електродів та запобігає розчиненню кислотних компонентів сплаву – оксидів вольфраму (W_2O_5, WO_3) і сполук карбону. Процес розчинення уповільнюється з часом і потребує періодичного видалення згаданих сполук з поверхні із застосуванням механічних приладів [1]. Використання лужних електролітів прискорює процес окиснення саме кислотних компонентів сплаву, але відбувається пасивація кобальту та нікелю, що входять до складу сплаву. Для прискорення процесу використовують підвищення температури до 90 – 100 °С та механічне перемішування [2]. Отже необхідність інтенсифікації процесу анодного розчинення сплавів вольфраму шляхом забезпечення селективного розчинення кислотних і основних складових сплаву без додаткових механічних втручань зумовило мету роботи.

Методика експерименту. Для дослідження процесів анодного розчинення сплавів вольфраму використовували зразки сплаву з вмістом металів, % мас.: Fe – 0,4….2, Co – 5…13, W – 86…94, причому основа сплаву –карбід вольфраму. Вміст елементів визначали рентгенівським флуоресцентним методом із застосуванням портативного універсального технічного спектрометра "Спрут". Поверхню зразків обробляли механічно, знежирювали технічною содою та ретельно промивали дистильованою водою. Як робочі розчини використовували лужні електроліти на основі поліфосфатів, величину pH корегували додаванням натрію гідроксиду. Поляризаційні вимірювання здійснювали з використанням потенціостату ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8 при швидкості розгортання потенціалу 2 мВ/с. Дослідження проводили в скляній комірці за трьохелектродною схемою із застосуванням аргентум-хлоридного напівелемента ЕВ-1М1 як електрода порівняння та катода з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т. Реєстрацію вихідних параметрів проводили за спеціально розробленою програмою "Поляризація" на ЕОМ.

Результати та їх обговорення. Одним з найбільш ефективних шляхів

вирішення проблеми забезпечення селективного розчинення сплаву є додавання до складу лужного електроліту лігандів, які здатні утворювати розчинні комплексні сполуки зі сплавотвірними компонентами, навіть при постійному зростанні концентрації продуктів окиснення у приелектродному шарі (рис. 1).

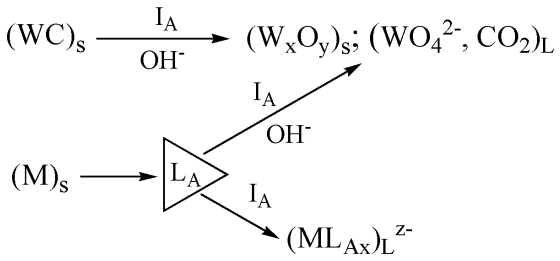


Рис. 1. Узагальнена схема анодного розчинення сплаву MWC у лужному середовищі за присутності ліганду: $(M)_s$ – поверхневі атоми металу, що входить до складу сплаву; $(WC)_s$ – поверхневі сполуки карбіду вольфраму; L_A – ліганд; I_A – анодний струм.

При цьому означені ліганди повинні мати високу хімічну стійкість у лужному середовищі та при анодній поляризації. Переліченим вимогам задовольняє досить вузьке коло сполук, серед яких, в першу чергу, привертають увагу поліфосфат-іони, яки в лужному середовищі існують переважно у депротонованій формі $P_xO_y^{z-}$ [3].

Отримані поляризаційні залежності сплаву WC-Co у розчинах поліфосфатів варійованої концентрації мають доволі очікувану класичну форму [4]: при потенціалах –0,5…–0,2 В спостерігаються ділянки активного розчинення кобальту; пасивний стан; окиснення вольфрамової складової сплаву при потенціалах 1,25…1,5 В з наступною пасивацією та ділянка виділення кисню при потенціалах більших за 1,6 В. Слід відзначити, що невеличкий пік, який відповідає окисненню кобальту у 0,5 М розчині поліфосфатів, вироджується при зростанні концентрації до 1 М, а густина струму другого піку, що відноситься до окиснення вольфраму, зростає з 3,1 до 4 А/дм^2 (табл. 1). Виходячи з цього, можна зробити висновок, що збільшення концентрації поліфосфатів прискорює процеси розчинення вольфрамвмісних складових сплаву.

Суттєвий вплив на процес анодного розчинення сплаву WC-Co має величина pH електроліту: при підвищенні pH потенціал напівхвилі та потенціал піку окиснення вольфраму зсуваються у негативному напрямку, що вказує на інтенсифікацію розчинення кислотних складових. В той же час густина струму знижується з величини 3,1 А/дм^2 при pH 9,7 до 1,4 А/дм^2 при pH 12,2. Таку поведінку можна пояснити утворенням нерозчинних гідроксидів коба-

льту у приелектродному шарі, тому для запобігання явища пасивації анода до складу електроліту додавали хлорид-іони.

Таблиця 1

Залежність характеристичних параметрів анодного розчинення сплаву CoWC від концентрації поліфосфатів в електроліті з pH 9,7

Концернтрація $[P_xO_y]^{z-}$, моль/дм^3	$E_{ст}$, В	1 хвиля				2 хвиля	
		$E_{пх}$, В	$E_{п/2}$, В	$E_п$, В	$\Sigma I_п$, А	$E_{пх}$, В	$\Sigma I_п$, А
0,5	–0,373	0,550	1,09	1,45	3,10	1,56	2,57
1	–0,350	0,450	1,11	1,40	4,00	1,71	2,64

Аналіз анодних поляризаційних залежностей досліджуваних сплавів у поліфосфатних електролітах при варіюванні концентрації хлорид-іонів для сталого значення pH 9,7 (рис. 2) дозволив встановити характеристичні параметри окремих ділянок (стаціонарний потенціал $E_{ст}$, потенціал початку хвилі $E_{пх}$, потенціал напівхвилі $E_{п/2}$, сумарний струм піку $I_п$ (табл. 2).

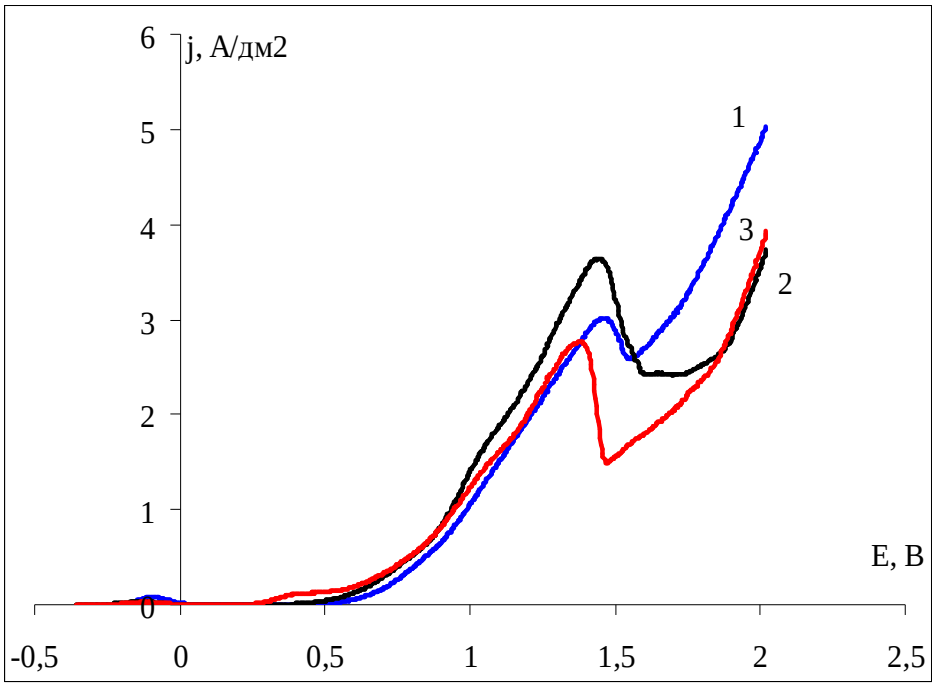


Рис. 2 Анодні поляризаційні залежності сплаву WC-Co у 0,5 М розчинах поліфосфатів (pH 9,7) при концентрації NaCl (моль/ дм^3): 1 – 0; 2 – 0,35; 3 – 0,7

При збільшенні концентрації хлорид-іонів потенціал початку анодного розчинення сплаву зсувається у негативний бік, що пов’язано із загальнові-

домим процесом депасівації поверхні у присутності хлоридів. В діапазоні потенціалів 0,9...1,1 В на вольтамперограмах з'являється додатковий перегін, який стає більш помітним при зростанні концентрації хлорид-іонів, що свідчить про селективне розчинення фази кобальту зі сплаву і підтверджується візуальними спостереженнями.

Таблиця 2

Залежність характеристичних параметрів анодного розчинення сплаву CoWC від концентрації хлорид-іонів у електроліті на основі 0,5 М $[P_xO_y]^{z-}$ (pH 9,7)

Концернтрація Cl^--іонів, моль/дм^3	$E_{ст}$, В	1 хвиля				2 хвиля		3 хвиля	
		$E_{пх}$, В	$E_{п/2}$, В	$E_п$, В	$\Sigma I_п$, А	$E_{пх}$, В	$\Sigma I_п$, А	$E_{пх}$, В	$\Sigma I_п$, А
0	–0,373	0,550	1,09	1,45	3,10	1,56	2,57	–	–
0,35	–0,350	0,500	1,11	1,45	3,70	1,62	2,40	1,76	2,50
0,7	–0,350	0,370	1,17	1,4	2,72	1,47	1,50	–	–

Густини струмів піків на залежностях відрізняються несуттєво, але існує максимум струму при $c(Cl^-)$ = 0,35моль/дм^3, тобто ця концентрація є оптимальною. Таким чином, у лужному електроліті на основі поліфосфатів за присутності хлорид-іонів відбувається селективне розчинення кобальту за потенціалів 0,9...1,1 В та окиснення карбіду вольфраму при більш високих потенціалах 1,5...1,9 В.

Досить цікавими виявились результати дослідження анодної поведінки сплаву WC-Co у лужних електролітах за присутності ліганду – аніонів багатоосновної органічної кислоти. У даному електроліті спостерігається активне розчинення сплаву навіть без додавання хлоридів. Виходячи з попередніх даних можна зробити припущення, що інтенсифікується окиснення обох компонентів сплаву через утворення розчинних сполук, що відкриває перспективи подальших досліджень у цьому напрямку.

Висновки. На підставі аналізу одержаних результатів встановлено, що додавання лігандів до складу електроліту сприяє окисненню всіх складових сплаву. Підвищення вмісту поліфосфатів у розчині інтенсифікує процес розчинення вольфрамової складової, а варіювання pH і концентрації хлорид-іонів дозволяє розділяти компоненти сплаву і вилучати як кобальтвмісну складову, так і сполуки вольфраму. Таким чином, ефективна селективна анодна переробка сплавів вольфраму здійснюється у лужному електроліті з додаванням поліфосфатів і хлорид-іонів.

Список литературы: 1. Патент 23360 Україна, МПК С 25 В 1/00, С 25 В 1/00. Спосіб електрохімічного перероблення вторинної сировини вольфраму / *Зозуля Г. І., Івашків В. Р., Яворський В. Т., Срібний В. М., Кутий О. І.*; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u200612342: заяв. 24.11.2006; опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7, 2007. **2.** Патент 1804129 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/36. Способ извлечения вольфрама из пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента / *Дорофеев И. В., Булыжев Е. М., Тарасов П. А., Богданов В. В., Михайлов Н. Д.*; заявитель и патентообладатель Ульяновский автомобильный завод. – № 4879769/02: заявл. 06.09.90; опубл. 27.03.96, Бюл. № 9, 1996. **3.** Комп'ютерне моделювання нейронними мережами безхроматного оброблення алюмінієвих сплавів / [*М. В.Ведь, М. Д. Сахненко, В. В. Штефан* та інші.] // Фізико-хім. механіка матеріалів. – 2008, № 2. – С. 57 – 61. **4.** *Сахненко М. Д.* Основи теорії корозії та захисту металів : навчальний посібник / *Сахненко М. Д., Ведь М. В., Ярошок Т. П.* – Харків : НТУ "ХПІ", 2005. – 240 с.

Надійшла до редколегії 15.05.09

УДК 620.197

***Ю.М. ЗИМИНА**, ИФХЭ РАН, г. Москва, Россия*

ХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД-31 В БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРТИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ

Хімічне оксидування алюмінієвих сплавів з метою створення на їх поверхні захисних конверсійних покриттів (КП) для самостійного вживання або при підготовці виробів для подальшого фарбування проводять як в хроматних, так і в бесхроматних конвертуючих складах (КС). Як останні часто використовують розчини, що містять молібдат. Вивчено вплив багатократного використання конвертуючого розчину на склад і захисні властивості конверсійних покриттів на сплаві АД-31 (система Al-Mg-Si). Вивчено вплив попередньої термічної обробки (гарт та старіння) на властивості захисних КП. Показано, що більш рівномірний розподіл інтерметалідной фази Mg_2Si сприяє формуванню щільніших КП та поліпшенню їх захисних властивостей.

The chemical oxidation of aluminium alloys for the purpose of formation on their surface of protective conversion coatings (CC) for immediate application or by preparation of products for the subsequent painting carried out both in chromate and in chromateless conversion solutions (CS). As last ones is often used molibdate containing solutions. The influence of re-use of conversion solution on structure and protective properties of conversion coatings on AD-31 alloy (6063) was studied. The influence of heat pretreatment (quenching and ageing) on CCs protective properties on AD-31 alloy has been studied. It was shown that more uniform distribution of Mg_2Si intermetallic phase promotes to formation of more dense coatings and improvement of their protective properties.

Изучению особенностей формирования защитных конверсионных покрытий в бесхроматных конвертирующих растворах уделяется большое внимание [1, 2]. Ранее [3 – 5] показана возможность создания конверсионных составов на базе щелочного раствора молибдата. При оксидировании алюминиевого сплава в конвертирующем растворе накапливаются продукты растворения сплава и изменяется концентрация исходных компонентов, что должно сказываться на формировании КП и их физико-химические свойства В связи с этим было изучено влияние режимов оксидирования на состав и защитные свойства КП на сплаве АД-31.

Методика эксперимента. КП получали на образцах из алюминиевого сплава АД-31 без термообработки и с термообработкой Т1 (согласно ГОСТ 216.31-76). Образцы травили 1 мин в 10 %-ном растворе NaOH, осветляли 3 мин. в 50 %-ном растворе HNO_3. После этого образцы погружали в конвертирующий раствор ИФХАНАЛ-1. Перед каждым последующим использованием (садкой) pH раствора корректировали щелочью. Толщину КП оценивали по потере массы образцов после травления в стандартном хроматно-фосфатном растворе. Анодные поляризационные кривые снимали в боратном буферном растворе (pH 7.36), содержащем 0.01 M NaCl при t = 20 ± 2 °C. Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала коррозии после 20 – 30 мин. экспозиции их в исследуемом растворе. Состав КП на поверхности сплава изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (CAMEBAX). Коррозионные испытания по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 (15 суток).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. После 50 мин оксидирования на образцах сплава АД-31 из АД-31Т1 образуются хорошо сцепленные с подложкой покрытия серого цвета. Толщины покрытий, полученных при различных садках, оказались соизмеримы (4,3 – 4,8 мкм для сплава АД-31 и 3,7-3,8 мкм для АД-31Т1), однако покрытие, полученное при первой садке на сплаве АД-31, обладало плохой адгезией к подложке. Верхний наиболее дефектный (пористый) слой КП легко снимался при протирании образца. Дефектность покрытия связана с большой концентрацией чужеродного диоксида молибдена (33,1 % масс. в пересчете на молибден для КП при первой садке по сравнению с 6,3 % при второй и 3,3 % при третей садке) в образующем КП оксиде алюминия, о чём свидетельствуют данные рентгеноспек-

трального микроанализа. В дальнейшем при наполнении покрытий этот слой разрушается. При наполнении в покрытии снижается содержание MoO_2 до 12,2 % при первой садке и 2 % при 2 и 3 садках. Изменение толщины и химического состава покрытий связано со снижением концентрации молибдата и/или других окислителей в КС.

Электрохимические исследования покрытий показали, что повторное использование раствора для оксидирования улучшает защитные свойства покрытий (рис. 1.), что связано со снижением содержания MoO_2 в КП при каждой последующей садке. Следует отметить, что по результатам поляризационных измерений даже покрытие, полученное при первой садке, значительно превосходит хроматное покрытие по величине $E_{пр}$.

Ингибитор ИФХАН-25 ранее показал хорошие результаты на других сплавах системы Al – Mg – Si [6], поэтому логично было ожидать, что и на сплаве АД-31 он покажет высокий защитный эффект. Наполнение КП в растворе ИФХАН-25 приводит к увеличению $E_{пр}$ (рис. 1.).

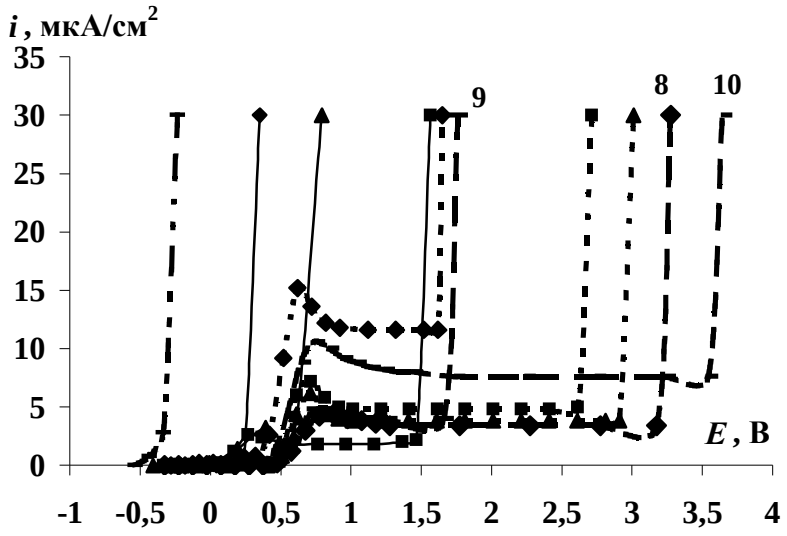


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые сплава АД-31 с КП, полученными в хроматно-содовом растворе (7) и в ИФХАНАЛ-1 без (1, 2, 3) и с наполнением в воде (4, 5, 6) и в ИФХАН-25 (8, 9, 10) в растворе 0,01 М NaCl (pH 7,34)

Предварительная термическая обработка сплава заметно влияет на свойства получаемых КП. В сплаве АД-31 легирующие элементы Mg и Si присутствуют в стехиометрическом соотношении в количестве, необходимом для образования β-фазы Mg_2Si, а эффект термической обработки сплава связан с образованием именно этой упрочняющей фазы [7]. При этом происходит

равномерный распад твёрдого раствора и более однородное распределение выделений β-фазы [8]. Вероятно, при оксидировании такого сплава образуются более равномерные по структуре и плотные КП по сравнению неупрочненным сплавом. Большая локализация фазы Mg_2Si в последнем случае, учитывая ее преимущественное растворение, может приводить к образованию участков поверхности сплава, где его растворение происходит с большей скоростью и формируются неравномерные или рыхлые покрытия. Вероятно, этим и обусловлено образование плохо сцепленного КП при оксидировании АД-31 без термообработки в первой садке. Результаты поляризационных измерений подтверждают данные предположения (рис. 2.).

Коррозионные испытания в целом подтверждают данные поляризационных измерений. В течение всего времени испытаний на образцах из сплава АД-31 образовалось большое число питтингов, особенно на покрытии, полученном при первой садке, причём питтинги начали формироваться на этом КП раньше чем на других покрытиях (уже на 5 суток).

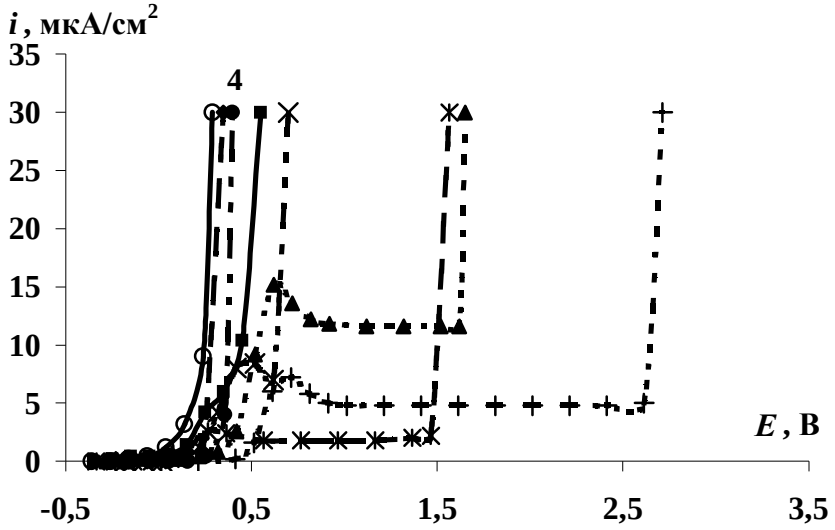


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые сплавов АД-31Т1 (1-4) и АД-31 (5–8) с КП, полученными в ИФХАНАЛ-1 в растворе 0,01 М NaCl (pH 7,34): (1, 5) – 1 садка, (2, 6) – 2 садка, (3, 7) – 1 садка наполнение в воде, (4, 8) – 2 садка наполнение в воде

На КП, наполненных в растворе ИФХАН-25 не наблюдалось образование питтингов. Коррозионные испытания КП, полученных на образцах из сплава АД-31Т1, показали , что такие покрытия более устойчивы к коррозии. На таких образцах наблюдалось образование нескольких питтингов только в случае ненаполненного покрытия при второй садке.

Выводы.

1. Многократное использование раствора ИФХАНАЛ-1 для оксидирования алюминиевого сплава АД-31 позволяет получить КП соизмеримые по своим защитным свойствам с хроматными покрытиями как по результатам поляризационных измерений, так и по результатам коррозионных испытаний.

2. Предварительная термическая обработка сплава способствует получению КП с более высокими защитными свойствами.

3. Наполнение полученных КП в растворе ингибитора ИФХАН-25 приводит к улучшению их защитных свойств.

Список литературы. 1. Proceedings of the 7th European Symp. on Corrosion Inhibitors / [Baldwin K. R., Gibson M. C., et al.] / University of Ferrara (Italy). 4th – 8th September. 1990, Vol. 2. – P. 771. **2.** Progress in the understanding and prevention of corrosion / [*Fedrizzi L., Deflorian F. et al.*]; Ed. J. M. Costa, A. D. Mercer. – Cambridge : The University Press. – 1993. – V. 1. – P. 131 – 138. **3.** *Кузнецов Ю. И., Олейник С. В.* // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – № 3. – С. 352. **4.** *Кузнецов Ю. И., Олейник С. В., Хаустов А. В.* // Коррозия: материалы, защита. – 2003. – № 5. – С. 25 – 31. **5.** *Олейник С. В., Кузнецов Ю. И. и др.* // Коррозия: материалы, защита. – 2003. – № 6. – С. 30. **6.** *Олейник С. В., Малыгина Е. М.* // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 2. – С. 29. **7.** *Хэтч Дж. Е.* Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Справочник. – М. : Металлургия, 1989 – С. 365. **8.** *Синявский В. С.* Коррозия и защита алюминиевых сплавов / *В. С. Синявский, В. Д. Вальков.* – М. : Металлургия, 1986. – 171 с.

Поступила в редколлегию 03.06.09

УДК 544.6:544.52; 544.546.21

І.Г. КОЛБАСОВА, НТУУ „КПІ”, м. Київ,
В.С. ВОРОБЕЦЬ, канд. хім. наук, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, м. Київ,
О.В. ЛІНЮЧЕВА, канд. техн. наук, НТУУ „КПІ”, м. Київ

ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК ZnO

Хімічним та електрохімічними методами одержані плівкові електроди на основі наночастинок ZnO. Вивчено електрокаталітичну активність одержаних електродів в реакції електровідновлення кисню. Встановлено залежність потенціалу відновлення O_2 від матеріалу основи, методу одержання та методу обробки поверхні. Показано, що відпал плівок на повітрі при t = 600 °C призводить до зсуву границі їх фото чутливості в длинноволнової частини спектру.

Film electrodes based on ZnO nanoparticles are received by chemical and electrochemical methods. Electrocatalytic activity of the received electrodes in reaction of oxygen electroreduction is studied. Dependence of reduction potential of O_2 on a substrate material, preparation method and surface treatment method is determined. It is shown, that annealing of films on air at t = 600 °C results in to shift of their photosensitivity edge in a long-wavelength part of spectrum.

Вступ. Оксиди металів, зокрема оксид цинку, відомі як каталізатори багатьох хімічних процесів. Їх каталітична активність може суттєво збільшуватись при використанні наночастинок цих матеріалів [1, 2]. В даній роботі представлені результати вивчення фотоелектрохімічних та електрокаталітичних властивостей плівкових електродів на основі наночастинок оксиду цинку.

Експериментальна частина. Плівки ZnO наносили хімічним та електрохімічним методами на титанову підкладку та на підкладку Ti-TiO_2. Хімічний метод одержання наночастинок ZnO включав їх осадження із колоїду ZnO в етанолі, який синтезували при взаємодії $Zn(CH_3COO)_2$ і NaOH при 0 °C. Наночастинки ZnO осаджувались на підкладку під час визрівання колоїдного розчину, висушувались та відпалювались на повітрі при 600 °C протягом 15 – 20 хв. Електрохімічний метод включав осадження плівок ZnO на титанову підкладку в потенціостатичному режимі з електроліту, що містив $Zn(NO_3)_2$ та KNO_3 (E_i = – 1.0 В (відн. х.с.е.); t – 70 °C; τ – 20 хв.). Було прове-

дено також легування оксиду цинку домішками з розчинів, що містили Co^{2+} та Fe^{2+}.

Електрокаталітичну активність досліджуваних електродів у процесі відновлення кисню вивчали з використанням спеціально розробленого електрохімічного стенда на базі ПК, що мав наступні характеристики: вимірювані струми – $2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-1}$ А, швидкість розгортки потенціалу 0,01÷50 мв·с$^{-1}$, діапазон зміни потенціалу робочого електроду –4 ÷ +4 В. Виміри проводили в 0,9 % розчині NaCl. Потенціал електродів вимірювали відносно хлорсрібного електроду порівняння. Фотоелектрохімічні дослідження проводили в кварцовій електрохімічній комірці при освітленні зразків ксеноновою лампою ДКСШ-500, світло якої модулювалось з частотою 20 Гц, та проходило через монохроматор МДР-2. Ширину забороненої зони електродів визначали із спектральних залежностей фотоелектрохімічного струму в інтервалі довжин хвиль 250 – 600 нм [3]. Потенціал плоских зон електродів $E_{пз}$ визначали із залежності фотоструму від потенціалу. Значення величини $E_{пз}$ необхідно для оцінки ефективності електроду в процесі електролізу води та одержання водню. Екстраполяцією прямолінійної ділянки залежності $i_ф = f(E)$ до перетину з віссю абсцис знаходили величину $E_{пз}$.

Обговорення результатів. Фотоелектрохімічні характеристики електродів на основі ZnO залежать від умов їх одержання (таблиця).

Таблиця

Фотоелектрохімічні властивості електродів на основі наночастинок ZnO

Плівка	E_g, еВ	$E_{пз}$, В	$E_{1/2}$, В	Ширина „електрохімічного вікна”, В
TiO_2	3,20	–0,30	–0,54	0,45
ZnO (хім.+відпал)	3,45	–0,60	–0,45	0,38
ZnO (ел.хім. без відп.)	3,25	–0,45	–0,36	0,30
ZnO (ел.хім. + відпал)	3,60	–0,40	–0,40	0,35
TiO_2-ZnO	3,4	–0,8 ÷ –1,0	–0,37	0,45

Значення ширини забороненої зони електродів залежали від відпалу, змінюючись від 3,25 еВ для невідпалених зразків до 3,45 – 3,60 еВ для відпалених. Потенціал плоских зон був більш від’ємним для ZnO-електродів, одержаних хімічним способом і дорівнював –0,60 В (у порівнянні з –0,40 ÷ –0,45 В для електрохімічних зразків).

Фоточутливість електродів на основі частинок ZnO досліджували в області довжин хвиль 250 – 700 нм у водних розчинах з pH = 5 – 7. Встановлено, що відпал плівок на повітрі при t = 600 °C приводить до зсуву краю їх фоточутливості у довгохвильову частину спектру (рисунок, криві 2, 3), на відміну від плівок, одержаних без відпалу (рисунок, крива 1), що, очевидно, пов'язано з дефектністю їх структури та появою внаслідок цього фотопереходів між електронними станами та зонами дозволених енергій.

Легування плівок, одержаних електрохімічним методом, домішками заліза та кобальту приводило до підвищення фоточутливості у видимій області спектру у 5 і 7 разів відповідно. Потенціал плоских зон досліджених ZnO електродів мав значення $E_{пз}$ = –0,4 ÷ –0,6 В.

Досліджено фоточутливість електродів на основі оксиду TiO_2, одержаного золь-гель методом та модифікованого наночастинками ZnO. Встановлено, що введення ZnO у плівки TiO_2 призводить до зсуву краю їх фоточутливості у довгохвильову частину спектру, підвищуючи діапазон фоточутливості електродів у видимій області від 380 – 480 нм до 380 – 525 нм. Потенціал плоских зон електродів на основі плівок TiO_2, що містили 1% ZnO, мав значення $E_{пз}$ = –1,0 В, а для плівок з 10 % ZnO $E_{пз}$ = –0,8 В (на відміну від $E_{пз}$ = –0,3 В для немодифікованих плівок TiO_2), що свідчить про перспективність їх використання у фотоелектрохімічних системах для електролізу води.

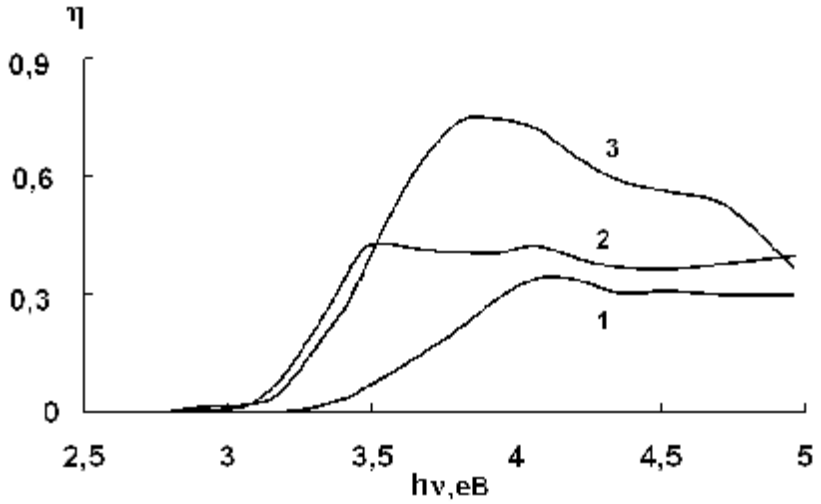


Рисунок – Залежність квантового виходу фотоструму від довжини хвилі падаючого світла для ZnO електродів, одержаних:
1, 2 – електрохімічним; 3 – хімічним методами з наступним відпалом при температурі t = 600 °C(криві 2, 3) та без відпалу (1)

Вивчено електрокаталітичну активність одержаних електродів у реакції електровідновлення кисню, що лежить в основі роботи електрохімічних сенсорів O_2. Встановлено залежність потенціалу відновлення O_2 від методу одержання плівки (таблиця). Знайдено, що у фізіологічному та ізотонічному розчинах NaCl реакція відновлення кисню на досліджених електродах протікала при невеликих катодних потенціалах –0,3 ÷ –0,45 В (відн. Х.С.Е.), що є важливою особливістю цих плівок при їх використанні в електрохімічних сенсорах O_2. Чутливість вивчених електродів до кисню складала $(2 – 3)\cdot10^{-6}$ г/л, що можна порівняти з чутливістю Pt-електродів, що застосовуються в електрохімічних сенсорах кисню, у той же час стабільність електродів на основі наночастинок ZnO та TiO_2-ZnO вища, ніж у Pt-електродів. На цих електродах спостерігався добре виражений граничний дифузійний струм відновлення кисню, що сприяло точності виміру його концентрації. Динамічний діапазон потенціалів відновлення O_2 складав 0,30 – 0,45 В (таблиця).

Висновки. Електроди на основі нанодисперсного ZnO, завдяки високій електрокаталітичній активності та стабільності у процесі відновлення кисню, а також фоточутливості у видимому діапазоні спектру, є перспективними для використання в електрохімічних сенсорах розчиненого кисню та фотоелектрохімічних системах для одержання водню.

Список літератури: **1.** *Хайрутдинов З. Ф.* Химия полупроводниковых наночастиц / *З. Ф. Хайрутдинов* // Успехи химии. – М. : Изд. Российской академии наук. – 1998. – Т. 67, № 2. – С 125 – 139. **2.** Environmental applications of semiconductor photocatalysis / [*Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W. et al.*] // Chemical Reviews. – Published by the Am. Chem. Soc. – 1995. – Vol. 95, № 1. – P. 69 – 96. **3.** Photoelectrochemical characterization and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2/ZrO_2 Films / [*Smirnova N. P., Gnatyuk Y. I., Eremenko A. M. et al.*] // Intern. J. Photoenergy. – Cairo: Hindawi Publishing Corporation, 2006. – № 1. – Article ID 85469. – P. 224 – 229.

Надійшла до редколегії 05.06.09

УДК 620.197

Ю.А. КУЗЕНКОВ, канд. хим. наук, ИФХЭ РАН, г. Москва, Россия

ХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА В95 В МОЛИБДАТСОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРТИРУЮЩИХ СОСТАВАХ

Вивчено формування та захисні властивості конверсійних покриттів на алюмінієвому сплаві В95, отриманих в лужних розчинах, які містять молібдат. Виявлені закономірності впливу компонентів розробленого бесхроматного конвертуючого складу ІФХАНАЛ-1 на захисні властивості конверсійних покриттів на В95. Показана можливість підвищення захисної здатності отримуваних покриттів до рівня хроматних шляхом їх модифікації інгібіторами корозії.

The formation and protective properties of conversion coatings obtained in alkaline molybdate solutions on V95 aluminium alloy (Russian analogue of A7075 alloy) are investigated. The regularity of influence of components developed chromateless converting structure IFHANAL-1 on protective properties of conversion coatings on V95 is revealed. The possibility of increase of protective properties of obtained coatings up to level chromate coatings by there modified of corrosion inhibitors was shown.

Высокопрочный алюминиевый сплав В95 относится к системе Al-Mg-Cu-Zn. По уровню прочностных характеристик он превосходят многие малолегированные сплавы на железной и титановой основе [1]. Однако эти свойства нивелируются пониженной коррозионной стойкостью. Химическая обработка поверхности с целью создания защитных конверсионных покрытий (КП), является одним из простых и экономичных методов защиты от коррозии. Однако, большинство конвертирующих составов (КС), которые для этого используют, содержат хроматы, что не отвечают современным требованиям экологической безопасности. Альтернативой токсичным хроматным составам для получения КП на медьсодержащих сплавах типа А7075 являются многостадийные процессы церирования [2 – 4], а также ряд технологий основанных на применении слабокислых КС, содержащих фтортитанаты, фторцирконаты или комплексные соединения кобальта [5 – 6].

Нами показана возможность получения бесхроматных КП на алюминий-магниевых сплавах [7 – 9] и медьсодержащих алюминиевых сплавах системы Al-Mg-Cu [10 – 11] в щелочных растворах молибдатов, модифицированных различными окислителями и ингибиторами коррозии. В исследованных щелочных молибдатсодержаших КС образуются КП с высокими защитными свойствами. В связи с этим представлялось интересным изучение химическо-

го оксидирования в таких КС алюминиевого сплава В95.

Методика эксперимента. КП получали на пластинах размером 20 × 50 мм из алюминиевого сплава В95М. Предварительно подготовленные образцы оксидировали в различных КС при t = 80 °С на 20 ÷ 60 мин. Анодные поляризационные кривые сплава с КП (рабочая поверхность 0.5 см^2) снимали в боратном буферном растворе (pH 7.36), содержащем 0.01 М NaCl в стандартной термостатированной электрохимической ячейке при t = 20 ± 2 °С. Вспомогательным электродом служил пирографит, а электродом сравнения – хлорид-серебряный. Поляризацию электродов (1 мВ/с) обычно начинали с потенциала свободной коррозии ($E_к$) спустя 20 ÷ 30 мин. экспозиции их в исследуемом растворе.

Коррозионные испытания по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 (15 суток) проводили при следующих условиях – 8 ч образцы находились в камере при 100 % относительной влажности и t = 40 °С, а последующие 16 ч при комнатной температуре в условиях конденсации влаги.

Состав КП на поверхности сплава изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (САМЕВАХ).

Экспериментальные данные и их обсуждение. При оксидировании образца сплава В95 в молибдатно-боратном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-1 в течение 50 мин, образуется КП толщиной 6,8 мкм. Потенциал коррозии сплава ($E_к$) в течение 50 мин оксидирования изменяется мало и находится в диапазоне – 1,05 – 1,16 В. Как видно из анодных поляризационных кривых (рис. 1.), образование питтингов на таком покрытии происходит при $E_к$. По-видимому, наличие цинка в составе

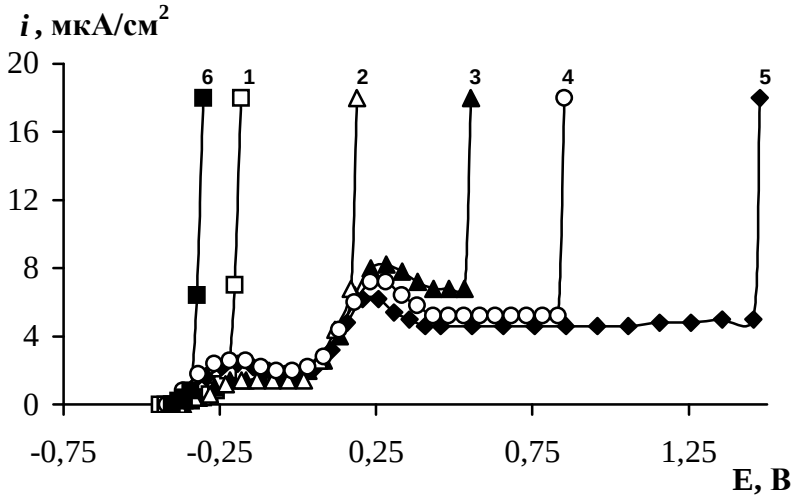


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые на В95 в боратном буферном растворе (pH 7.4), содержащем 0.01М NaCl, с покрытием, сформированном в КС ИФХАНАЛ-1 (1), модифицированном ингибиторами коррозии:
2 – ГФК 5 г/л, 3 – ДОФ 5 г/л,
4 –альтакс 5 г/л, 5 –альтакс 10 г/л, 6 –БТА 10 г/л.

сплава, способствуют формированию КП на сплаве В95, структура и состав которых значительно отличны от таковых на сплаве Д16, несмотря на близкие значения толщины покрытий и $E_к$ при оксидировании [10].

Действительно, по данным рентгеноспектрального микроанализа (рис. 2.), на сплаве В95 формируются КП, в которых отсутствуют соединения меди, хотя в сплаве ее содержится до 2 %. Одновременно, КП обогащено оксигидроксидами цинка. Заметного нивелирования такого негативного влияния можно достичь введением модифицирующих добавок и комплексообразующих ингибиторов в состав КС ИФХАНАЛ-1. При оксидировании сплава В95 в КС ИФХАНАЛ-1, модифицированном ингибиторами коррозии – бензотриазолом (БТА), алкилфосфатами типа ДОФ и ГФК и альтаксом в концентрации 5 г/л, образуются КП толщиной 7 – 8 мкм.

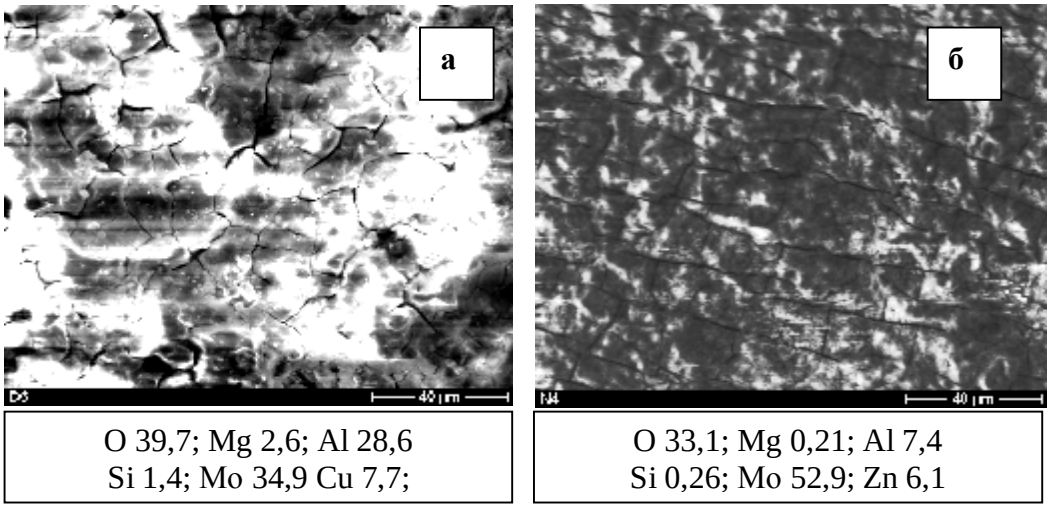


Рис. 2. Микрофотографии поверхности полученном в КС ИФХАНАЛ-1 при pH 12 на сплаве Д16 (а) и В95 (б). Элементный состав покрытия приведен в %масс

Анодные поляризационные кривые сплава В95 с такими КП представлены на рис. 1. Наименьший эффект дает введение ГФК – $E_{пр}$ КП сдвигается в положительную сторону на 200 мВ, по сравнению с КП, полученном в неингибированном КС. Более эффективно действует его структурный гомолог

Наилучший результат среди исследованных ингибиторов показывает альтакс – защитный эффект достигает 850 мВ. Следует отметить, что при дальнейшем увеличении концентрации альтакса в КС (до 10 г/л) $E_{пр}$ сдвигается в положительную сторону на 1500 мВ. Это связано с тем, что серосодержащие гетероциклические соединения образуют более устойчивые комплексные соединения с Zn . по сравнению с азолами, например, БТА. Наибольший вклад в повышение защитных свойств КП на В95, образованных в

модифицированном ингибиторами КС, вносит обогащение КП комплексными соединениями цинка и более прочной адсорбцией самих ингибиторов, чем при наполнении покрытий.

Коррозионные испытания в камере влажности Г-4 показали, что наиболее близкими по защитным свойствам к хроматным КП, на которых за все время испытаний (15 сут.) питтинги отсутствовали, были КП, полученные в КС ИФХАНАЛ-1 модифицированном альтаксом. На них образование первых коррозионных поражений было зафиксировано на 13 день испытаний. Возможно, хроматные КП, имеющие большую толщину, содержат остаточный хромат, который способствует подавлению питтинга в течение времени испытаний (15 сут.). КП, полученные в КС ИФХАНАЛ-1 модифицированном ГФК и ДОФ, обладают меньшим защитным эффектом – появление питтингов наблюдалось после 5 суток испытаний, что коррелирует с данными поляризационных измерений КП.

Выводы.

1. Установлено, что понижение стойкости к локальной анодной активации в хлоридсодержащих средах сплава В95 с КП, полученными в молибдатных растворах, связано с их дефектностью, обусловленной содержанием оксидов цинка.

2. Введение в состав конверсионного состава ИФХАНАЛ-1 ингибиторов, связывающих цинк в устойчивые комплексные соединения, приводит к существенному повышению защитных свойств образованных конверсионных покрытий на сплаве В95.

Список литературы: 1. *Синявский В. С.* Коррозия и защита алюминиевых сплавов / *В. С. Синявский.* – М. : Металлургия, 1986. – 368 с. **2.** *Yu Xingen, Cao Chunan and other* // Corrosion Science. – 2001. – V. 43. – P. 1283. **3.** *Rivera B. F., Johnson B. Y. and other* // Surface and Coatings Technology. – Vol. 176 (3), Jan 2004. – P. 349. **4.** *Arenas M. A., de Frutos A. and other* // Surface and Coatings Technology. Vol. 202 (16), May 2008. – P.3797. **5.** *Hecht Gabriele, Kresse Josef. Henkel Kga.* Заявка Германии № 10161478.0; МПК С 25 D 11/24 **6.** пат. США 6447665, МПК С 25 D 11/18, С 23 С 22/82. / *Johnson Philip M., Carlson Lawrence R., Wojciechowski Scott A. Henkel Cor.* – № 09/486163 **7.** *Кузнецов Ю. И., Олейник С. В., Хаустов А. В.* // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 3. – С. 352. **8.** *Олейник С. В., Малыгина Е. М., Зимина Ю. М.* // Коррозия: материалы, защита. 2007. – № 2. – С. 29. **9.** *Олейник С. В., Малыгина Е. М.* // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 11. – С. 38. **10.** *Олейник С. В., Кузенков Ю. А. и др.* // Коррозия: материалы и защита. – 2007. – № 3. – С. 28. **11.** *Кузенков Ю. А., Олейник С. В. //* Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 11. – С. 38.

Поступила в редколлегию 03.06.09

УДК 621.357:543.27

Е.К. ЛЕБЕДЬ, аспирант, ***А.П. ПОСПЕЛОВ***, канд. техн. наук,
Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук, ***А.И. ПИЛИПЕНКО***,
Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина,
Г.В. КАМАРЧУК, канд. физ.-мат. наук, ФТИНТ им. Б.И. Веркина
НАН Украины, Харьков, Украина

НАНОСТРУКТУРНЫЕ СЕНСОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД

У роботі запропонований новий метод механічної стабілізації дендритних точкових контактів і отримани їх хронорезистограми у середах донорних і акцепторних газів. Описана методика створення точкових контактів дендритного типу, які можуть біти використані як надчутливі сенсори газових середовищ.

The new method of mechanical stabilization of dendrite point contacts has been proposed. Time dependence of resistance of the samples under investigation has been obtained upon action of the donor and acceptor gas media. The description was presented for creation of the dendrite point contacts which can be used as a high-sensitive gas sensor.

Вступление. Современный уровень технологии производства сопряжен с огромными объемами выбросов загрязняющих веществ, вредных для окружающей среды и человека. Для оперативного экологического контроля состояния воздушного бассейна необходимо иметь надежные средства определения таких веществ. Одними из наиболее перспективных кандидатов на их роль являются сенсоры [1]. Основными предпосылками развития сенсорной техники является совершенствование технологий на базе использования новых научных достижений. В последнее время все большее место в научно-технологических разработках занимают объекты, размеры которых сопоставимы с размерами атомов [2]. Это обусловлено уникальными свойствами, присущими наноструктурам. Одним из примеров использования нанотехнологий в сенсорной технике является открытый недавно эффект повышенной газовой чувствительности точечных контактов [3]. Точечно-контактная наноструктура представляет собой контакт между двумя массивными проводниками в точке с размерами порядка нанометров.

Методика. Существует классический приём механического создания точечных контактов путём сведения заостренного и плоского электродов до обра-

зования между ними электрического контакта [2, 4]. Этот способ имеет недостаток, связанный с возможным образованием дефектов кристаллической решетки в месте касания проводников, что негативно влияет на свойства формируемых точечных контактов.

В данной работе модифицирован базовый технический приём изготовления медных точечных контактов – «игла-наковальня» [2, 4]. Вместо механического сведения электродов использовано перемещение вершины дендрита в процессе его роста в электрическом поле. В месте касания этой вершины и противоэлектрода возникает практически бездефектный точечный контакт, характеризующийся баллистическим режимом пролета электронов проводимости. Для повышения механической стабильности точечных контактов в данной работе предлагается использовать электролиты с жесткой матричной структурой. Такая структура играет роль упрочняющего каркаса, окружающего канал проводимости точечного контакта. Поступление газообразного аналита в зону канала проводимости обеспечивается толщиной слоя твердого электролита не более 10 микрон.

Электродная система включала плоский медный анод, на котором размещалась капля электролита меднения и погруженный в него катод, выполненный в виде иглы. При прохождении через эту систему электрического тока на острие катода формируется дендрит, создающий точечный контакт при соприкосновении с противоэлектродом.

Стабилизация точечного контакта может быть реализована путём использования псевдожидких электролитов. При введении в электролит мобилизующего агента, в частности желатина, ионы меди образуют металлокомплексы, зафиксированные в полимероподобной матрице. Эти системы в контакте с атмосферой способны сохранять постоянство состава и стабилизировать наноструктуру.

В качестве твердых электролитов, обеспечивающих стабилизацию точечных контактов, использованы оксид и сульфид меди, имеющие смешанную проводимость [5]. Оксид меди представлял собой естественную оксидную пленку либо пленку, сформированную под действие анодной поляризации меди в растворе щелочи [6]. Пленку сульфида меди получали электрохимическим путем при анодной поляризации медной подложки [7].

Результаты и их обсуждение. Исследования показали, что хорошие характеристики точечных контактов могут быть достигнуты при реализации ряда последовательных стадий процесса изготовления образцов.

К ним относятся:

формирование дендритного точечного контакта в жидком электролите;

окисление канала проводимости контакта;

синтез нового точечного контакта в полученном твердом электролите;

контроль природы проводимости сформированного точечного контакта.

В случае использования в качестве твердого электролита сульфида меди канал проводимости дендритного точечного контакта обрабатывали в растворе сульфида натрия. Точечные контакты в каркасе твердого электролита имели сопротивление в диапазоне от 10 Ом до 2 кОм.

Полученные таким образом точечные контакты демонстрировали чувствительность к окислам азота и аммиаку. Характерный вид кривых отклика сенсора представлен на рисунках 1 и 2. Начало воздействия газами показано стрелками.

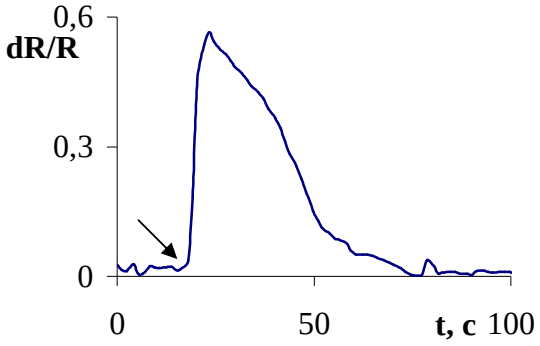


Рис. 1. Импульсное воздействие аммиаком (100 ppm) на точечный контакт в каркасе твердого электролита. Стрелка указывает на начало импульса газа. Сопротивление точечного контакта перед началом воздействия – 680 Ом.

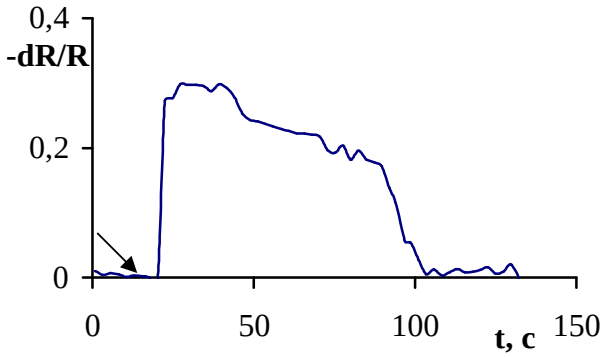


Рис. 2. Импульсное воздействие оксидами азота (500 ppm) на точечный контакт в каркасе твердого электролита. Стрелка указывает на начало импульса газа. Сопротивление точечного контакта перед началом воздействия – 260 Ом.

Анализ газовой смеси, выдыхаемой человеком [8] имеет большое значение для медицинской диагностики. Оказалось, что полученные наноструктуры проявляют сенсорные свойства по отношению к этому биологическому объекту. Кривая отклика сенсоров имеет сложный характер, что может позволить использовать методы корреляционного анализа для выявления характера патологии [9]. При образовании точечного контакта сопротивление электрохимической ячейки резко падает до уровня, который практически полностью определяется сопротивлением созданной структуры.

После появления непосредственной проводимости между вершиной денд-

рита и анодом участок дендритной поверхности, прилегающий к месту контакта, оказывается под действием анодной поляризации.

Это приводит к возникновению новых процессов на поверхности и в объеме протяженного дендритного элемента, которые вызывают растворение дендрита и разрушение точечного контакта.

Описанные процессы соответствуют первому циклу автоколебательного эффекта электрохимической точечно-контактной коммутации. После этого начинается новый цикл: рост дендрита, его коммутация с противоэлектродом, обеспечивающая прямую проводимость, и последующее разрушение его вершины. Очевидно, минимальный уровень напряжения в таком автоколебательном процессе отвечает падению напряжения на дендритном микроконтакте, а максимальный - величине сопротивления двухэлектродной системы, разделенной электролитом. Отключив ток в цепи поляризации в момент достижения локального минимума напряжения, можно получить точечный контакт с необходимыми параметрами. Стабильность такого контакта во времени оценивается резистометрически. Наличие автоколебательного эффекта позволяет получать большое количество точечных контактов за малое время, благодаря чему появляется возможность выбора необходимых контактов для исследования газовой чувствительности.

Выводы. В данной работе предложен новый метод механической стабилизации дендритных точечных контактов и получены их хронорезистограммы в средах донорных и акцепторных газов. Описана методика создания точечных контактов дендритного типа, которые могут быть использованы в качестве высокочувствительных сенсоров газовых сред.

Список литературы: **1.** *Каттралл Р. В.* Химические сенсоры / *Каттралл Р. В.* – М. : Научный мир, 2000. – 144 с. **2.** *Naidyuk Yu. G., Yanson I. K.* Point-Contact Spectroscopy. – New York : Springer Verlag. – 2004. **3.** 2006 Europhys. Lett. / [*Kamarchuk G. V., Pospelov A. P., Yeremenko A. V. at. al.*]. – Vol. 76. – P. 575 – 581. **4.** *Khotkevich A. V.* Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals / *A.V. Khotkevich , I.K. Yanson. /* Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 1995. **5.** *Мустафаев М. Г.* О характере проводимости в соединениях $A_2^{I}B^{VI}$ / *М. Г. Мустафаев* // Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. – 2006. – С. 510 – 511. **6.** *Brizuela F.* Anodically grown films on copper and copper-nickel alloys in slightly alkaline solutions / *F. Brizuela, R. Procaccini, S. Cerer et. al.* // Journal of Applied Electrochemistry. – 2006. Vol. 36. – P. 583 – 590. **7.** *Чопра К.* Тонкопленочные солнечные элементы / *К. Чопра, С. Дас.* – М. : Мир, 1986. – 435 с. **8.** *Amann A.* Breath Analysis for Medical Diagnosis and Therapeutic Monitoring / *A. Amann, D. Smith.* – Singapore: World Scientific, 2005. **9.** Breath Analysis for Medical Diagnosis and Therapeutic Monitoring / [*G. V. Kamarchuk, O. P. Pospyelov, Yu. L. Alexandrov et. al.*] ; ed. by A. Amann, D. Smith. – Singapore : World Scientific, 2005. – P. 85 – 99.

УДК 620.197

Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук,
Г.Ю. ГАЛЬЧЕНКО, канд. техн. наук,
О.А. МИРЯНОВА, аспирант, НМетАУ

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОГО СОСТАВА ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ТОНКИМИ СЛОЯМИ РЖАВЧИНЫ

В статті методом симплекс-гратчастого планування розроблена математична модель протикорозійної композиції з керованими властивостями для тимчасового захисту прокородованої металевої поверхні. Зроблені висновки щодо вибору її оптимального складу.

In the article it was created the mathematical model of anticorrosion composition with prediction properties for temporary protection of rusted metal surfaces by method of the simplex-lattice planning. The conclusions to the choice of it's optimum composition were proposed.

Введение. Известно, что сталь, которая так широко применяется в различных отраслях промышленности, имеет свойство окисляться на воздухе и быстро корродировать. Механизм процесса атмосферной коррозии изучен достаточно хорошо [1, 2].

Окисляется железо и во время прокатки, и при транспортировке, и на стадии хранения, и продолжаются эти процессы до полного разрушения и превращения поверхности металла в ржавчину. Последняя состоит, главным образом, из гидратированных оксидов железа (α-, β- и γ-FOOH), магнетита (Fe_3O_4), а также аморфных продуктов $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ [1].

Исследованиями [3] установлено, что 90 % массы ржавчины составляют гетит (α-FOOH) и лепидокрокит (γ-FOOH).

Ржавчина всегда содержит в себе определенное количество кислорода и влаги, а также другие агрессивные компоненты, например ионы Cl^-, SO_4^{2-}, что в свою очередь создает все необходимые условия для развития подпленочной коррозии. Таким образом, слой ржавчины не является инертным.

В связи с этим, даже правильно подобранные в соответствии с условиями эксплуатации покрытия для тщательно очищенного металла при нанесении на плохо подготовленную и, тем более, ржавую поверхность не способны обеспечить надежную противокоррозионную защиту. Это обусловлено тем, что под обычным покрытием коррозионный процесс протекает доста-

точно активно. Состав продуктов коррозии под пленкой непрерывно меняется, с большой скоростью происходят их фазовые и структурные превращения, сопровождающиеся изменениями объема продуктов коррозии под пленкой, что приводит к ее отслоению. Причина этого заключается в существенной разнице удельных объемов кристаллических решеток железа и различных модификаций оксидов и гидроксидов железа.

Таким образом, учитывая особенности механизма образования ржавчины и ее роста в процессе эксплуатации покрытия, нанесенного на поверхность металлопроката уже подвергшегося коррозии, возникает необходимость разработки новых универсальных и эффективных составов, для стали с различной очисткой и степенью окисленности, в том числе и на ржавой поверхности.

Известным способом защиты прокорродировавших металлических изделий от дальнейшего коррозионного поражения является применение преобразователей (модификаторов) ржавчины. При модифицировании ржавчины целесообразно решить несколько задач. С одной стороны необходимо перевести менее стойкие фазы продуктов коррозии в более стабильные соединения. Для этого в модификаторах ржавчины используют химически активные добавки, способные к подрастворению неустойчивых оксидов. При этом, высвобождающиеся ионы железа являются „строительным" материалом для формирования устойчивых хелатных соединений. Другой задачей модификаторов ржавчины является инертизация оголенных участков поверхности металла и непосредственно слоя ржавчины, что достигается за счет образования на его поверхности хелатных соединений, адсорбции высокомолекулярных соединений композиции, обладающих комплексообразующими и ингибирующими свойствами. При хорошей пропитывающей способности состава обеспечивается полная блокировка активных зон слоя ржавчины.

Более распространенными при модифицировании ржавчины являются композиции кислотного типа, обладающие множеством недостатков, а именно токсичностью и нестабильной эффективностью). Поэтому в последнее время перспективным направлением антикоррозионной защиты прокорродировавшей поверхности является использование преобразователей ржавчины с pH близким к 7. В связи с этим нами был разработан подобный противокоррозионный состав на водной основе.

Учитывая различные свойства компонентов состава, прогнозирование его эффективности при их различных соотношениях было затруднено. По-

этому в работе была поставлена задача определения оптимального соотношения компонентов с использованием метода математического планирования.

Методика исследований. Для проведения эксперимента использовали модельную смесь, содержащую исследуемые компоненты в пропорциях согласно матрице планирования симплекс-решетчатого плана Шеффе – {4,4}.

Модельная смесь включала 4 добавки к основе:

X_1 – соединение фенольного класса (Т),

X_2, X_3 – неорганические комплексообразователи (НК1 и НК2),

X_4 – органическую оксикислоту (ОК).

Основой композиции служили соли карбоновых кислот растительного происхождения (ЖК), выполняющие роль пленкообразующего компонента.

Количественное содержание компонентов приняли в качестве факторов, а плотность анодного тока – в качестве функции отклика. Электрохимические исследования проводили по традиционной схеме. Для этого определяли стационарный потенциал электрода, а затем при наложенном потенциале, сдвинутом в анодную область на 300 мВ, определяли установившееся значение плотности тока.

Для испытаний использовали образцы марки Ст3 со слоем модельной ржавчины на поверхности (10 – 15 мкм), получаемой по соответствующей методике [4].

Результаты и их обсуждение. В результате обработки экспериментальных данных было получено уравнение четвертого порядка для исследованного отклика, имеющее вид:

$$y = 1.459x_1 + 0.692x_2 + 3.357x_3 + 0.646x_4 - 1.999x_1x_2 - 8.444x_1x_3 - 1.322x_1x_4 - 4.917x_2x_3 - 1.581x_2x_4 - 7.080x_3x_4 - 1.374x_1x_2(x_1 - x_2) + 4.617x_1x_3(x_1 - x_3) - 2.853x_1x_4(x_1 - x_4) + 5.307x_2x_3(x_2 - x_3) - 2.714x_2x_4(x_2 - x_4) + 13.591x_3x_4(x_3 - x_4) - 10.891x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 9.823x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 11.396x_1x_4(x_1 - x_4)^2 - 15.20x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 19.883x_2x_4(x_2 - x_4)^2 - 8.477x_3x_4(x_3 - x_4)^2 + 1.204x_1^2x_2x_3 - 25.70x_1^2x_2x_4 - 103.60x_1^2x_3x_4 + 61.295x_2^2x_3x_4 - 63.89x_1x_2^2x_3 + 46.875x_1x_2^2x_4 + 81.837x_1x_3^2x_4 + 72.979x_2x_3^2x_4 + 129.50x_1x_2x_3^2 + 42.930x_1x_2x_4^2 + 120.0x_1x_2x_4^2 - 64.31x_2x_3x_4^2 - 41.20x_1x_2x_3x_4$$

Анализ полученного уравнения модели показывает, что наибольшее торможение коррозионного процесса (минимальная плотность тока) достигается при обработке слоя ржавчины системами Т-НК1-ОК, Т-НК2-ОК,

НК1-НК2-ОК, Т-НК1-НК2-ОК, о чем свидетельствуют расчетные коэффициенты в уравнении.

Модель четвертого порядка для четырехкомпонентной смеси представляет собой пирамиду. Для построения оптимальной области соотношения компонентов в пространстве отдельно были рассмотрены боковые грани пирамиды (рис. 1.), на которых изображены области соотношения компонентов смеси Т-НК1-ОК (а) и Т-НК2-ОК (б).

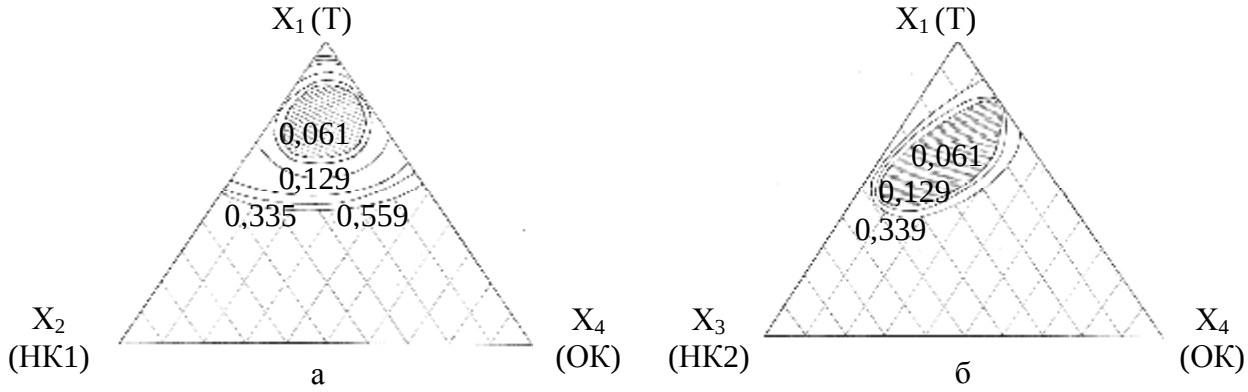


Рис. 1. Область оптимального соотношения компонентов смеси Т-НК1-ОК (а) та Т-НК2-ОК (б), обеспечивающая минимальную плотность анодного тока Ст3 со слоем продуктов атмосферной коррозии

Построение оптимальной области соотношения компонентов смеси Т-НК1-НК2-ОК осуществляли методом параллельных сечений. На рисунке 2 представлена пирамида с указанной областью оптимальной четырехкомпонентной смеси, обеспечивающей минимальную плотность тока 0,061 А/м^2 Ст3 с прокорродировавшей поверхностью.

Диапазоны концентраций исследованной смеси в оптимальной области составляют, (% отн.):

Т – 45,0 ÷ 90,1; НК1 – 0,6 ÷ 57,1; НК2 – 0,6 ÷ 50,0; ОК – 3,6 ÷ 39,3.

При модифицировании ржавчины на начальном этапе бóльшую роль играют вещества, действие которых направлено на связывание ионов Fe^{2+} в прочные комплексы. Для дальнейшего блокирования поверхности необходимо наличие в композиции соединений воздействующих на ионы Fe^{3+}. Комплексообразователи неорганического типа, НК1 и НК2 использующиеся в данных композициях, обладают избирательной комплексообразующей способностью по отношению к свободным ионам железа Fe^{2+} и Fe^{3+}. Поэтому

для более надежного блокирования прокорродировавшей поверхности целесообразным является комплексное использование четырехкомпонентной смеси.

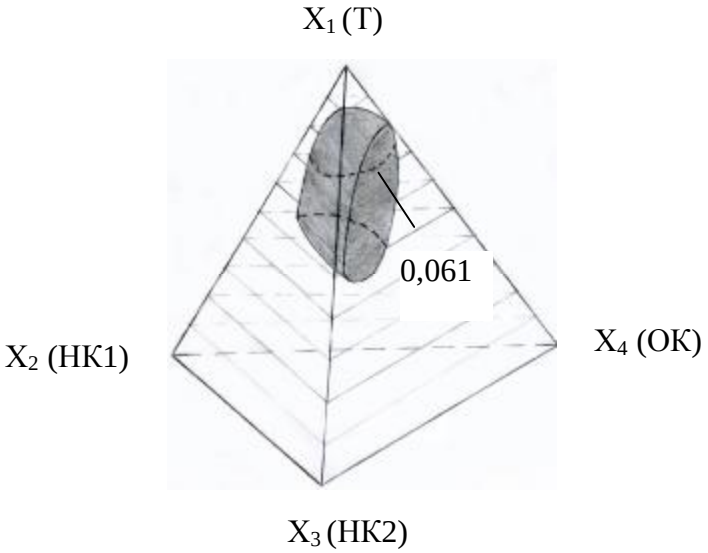


Рис. 2. Область оптимального соотношения компонентов смеси Т-НК1-НК2-ОК, обеспечивающая минимальную плотность анодного тока коррозии Ст3 со слоем продуктов атмосферной коррозии (10–15 мкм) на поверхности

Выводы. Получена математическая модель, позволяющая прогнозировать защитную способность композиции для временной защиты стальной поверхности с тонкими слоями ржавчины в зависимости от компонентного состава. Более эффективными являются смеси, имеющие способность к связыванию свободных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в нерастворимые комплексные соединения. Исследование механизма модифицирования ржавчины будет предметом дальнейших исследований.

Список литературы: 1. *Кукурс О.* Продукты атмосферной коррозии железа и окраска по ржавчине / *Кукурс О., Упите А., Хонзак И.* – Рига : Зинатне, 1980. – 163 с. **2.** *Абреу Санс А.* Об оценке скорости атмосферной коррозии и защитных свойств продуктов коррозии с анодных поляризационных кривых / *Абреу Санс А., Корво Перес Ф., Асес Диас К.* // Защита металлов. – 1982. – Т. 18, № 4. – С. 595 – 599. **3.** *Кукурс О. К.* Комплексные покрытия для защиты от коррозии в атмосферных условиях: Обзор. / *Кукурс О. К.* – Рига: ЛатНИИНТИ, 1987. – 40 с. **4.** *Чигиринец Е. Э.* Методика исследований эффективности порошковых преобразователей ржавчины / *Е. Э. Чигиринец* // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 4. – С.19 – 22.

Поступила в редколлегию 27.05.09

УДК 66.684

Н.Л. МАКСИМІВ, ***В.Л. СТАРЧЕВСЬКИЙ***, докт. техн. наук;
Національний університет «Львівська політехніка»

РУЙНУВАННЯ БАКТЕРІАЛЬНИХ КЛІТИН У ВОДНІЙ ДИСПЕРСІЇ ПІД ЧАС УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОБРОБКИ

Досліджено вплив ультразвуку на процес руйнування бактеріальних кластерів та збільшення як концентрації живих мікроорганізмів так і швидкості біологічних процесів. Запропоновано математичну модель, яка описує руйнування бактеріальних агломератів з утворенням окремих мікроорганізмів або агломератів менших розмірів.

The influence of ultrasound on decomposition of bacterial clusters and the increase of the concentration of vitable microorganisms in dispersion as well as the rate of biological processes has been investigated Mathematical model describes decomposition of bacteria aggregates with formation of single microorganisms or small bacteria aggregates during sonication is proposed.

Постановка проблеми в загальному вигляді та її зв’язок з важливими науковими або практичними завданнями.

Для міських стічних вод є характерним високе бактеріальне забруднення. Людина за добу виділяє близько $4{,}48 \cdot 10^{12}$ мікробів, відповідно і концентрація бактерій у неочищених міських стічних водах досягає десятків мільйонів в 1 мл. Бактеріальне населення міських стічних вод складається з апатогенних і патогенних бактерій. Для забезпечення високого ступеня очищення води від бактеріального забруднення актуальним є пошук нових ефективних методів водоочищення.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Ультразвук (УЗ) може використовуватись для покращення розкладу активного мулу при біологічній обробці стічної води [1 – 3]. Ультразвукова обробка добре диспергованих мікроорганізмів веде до їхньої деструкції чи знищення [4, 5].

Спостерігається зменшення бактерій E. coli, концентрованих в кавітуючих воронках, де кавітація генерувалась до 1000 разів [4]. Інактивація мікроорганізмів може пов’язуватись з їхньою обробкою з допомогою гідропероксидних радикалів, утворених з води внаслідок росту і колапсу мікробульбашок за умов кавітації [5, 6].

Метою нашого дослідження було порівняння впливу ультразвуку на руйнування колоній Saccharomyces cerevisiae в дисперсії і продуктів їх роз-

паду, а також на зменшення ХСК бактеріальних дисперсій. Створення моделі ультразвукової обробки для комплексного окислення бактерій та органіки.

Для експериментів використовувались дисперсії дріжджів Saccharomyces cerevisiae різних концентрацій. Застосовувався ультразвуковий генератор УЗДН-2Т з робочою частотою 22 кГц та потужністю 40 Вт. Мікробне число (МЧ) визначали до і після обробки з допомогою поверхневого висівання на м'ясопептонному агарі. Вплив ультразвуку вимірювався для 4 різних концентрацій клітин дріжджів при різній тривалості обробки і температурі 36 °С.

Дослідження концентрації живих мікроорганізмів після диспергування сухих Saccharomyces cerevisiae протягом озвучування показує, що їхня концентрація зростає протягом перших 30 хв. до максимуму. Далі їхня кількість різко зменшилась у порівнянні з необробленими бактеріями (рис. 1).

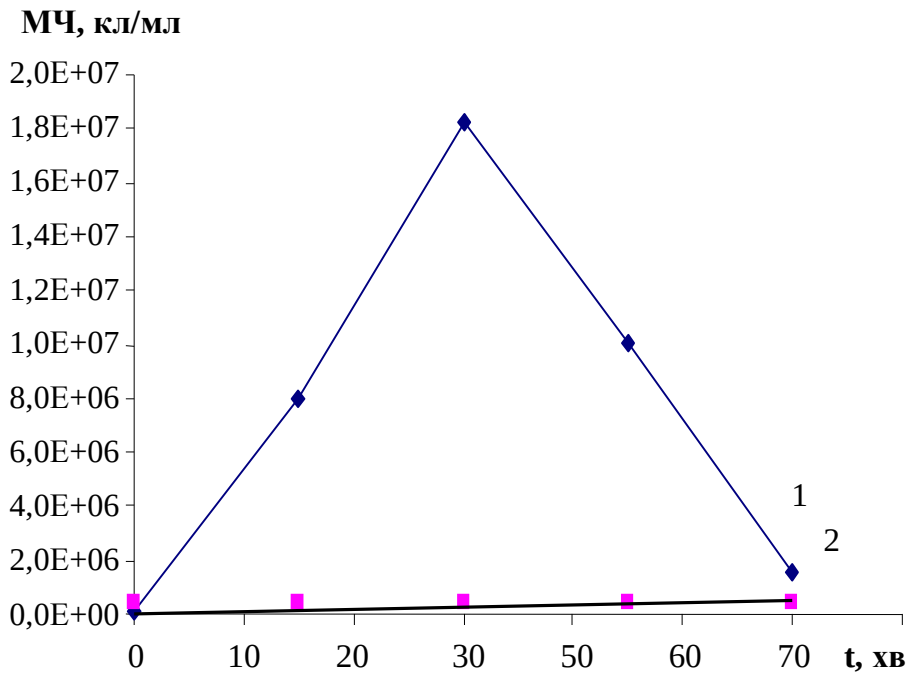


Рис. 1. Залежність числа живих Saccharomyces cerevisiae в одиниці об'єму дисперсії від часу протягом озвучування (1) і без нього (2). Початкова концентрація 1,6 г/л

Дослідження розміру агрегату з допомогою седиментаційного методу показало, що середній радіус агрегатів зменшується протягом 30 хв озвучування (рис. 2).

Механізм уйнування бактеріальних агломератів може писуватись, враховуючи припущення, що енергія ультразвуку витрачається на утворення нової поверхні контакту з середовищем, коли руйнується агломерат. Об'єм бактеріального агломерату можна розраховувати відповідно до рівняння (1):

$$V = 4 \pi R^3 / 3 \quad (1)$$

де R – радіус агрегату, знайдений з допомогою седиментаційного методу.

Число агрегатів в одиниці об'єму дисперсії дорівнює (2):

$$N = c / (V \rho) \quad (2)$$

де c – початкова концентрація Saccharomyces cerevisiae в дисперсії; ρ – густина кулястих мікроорганізмів.

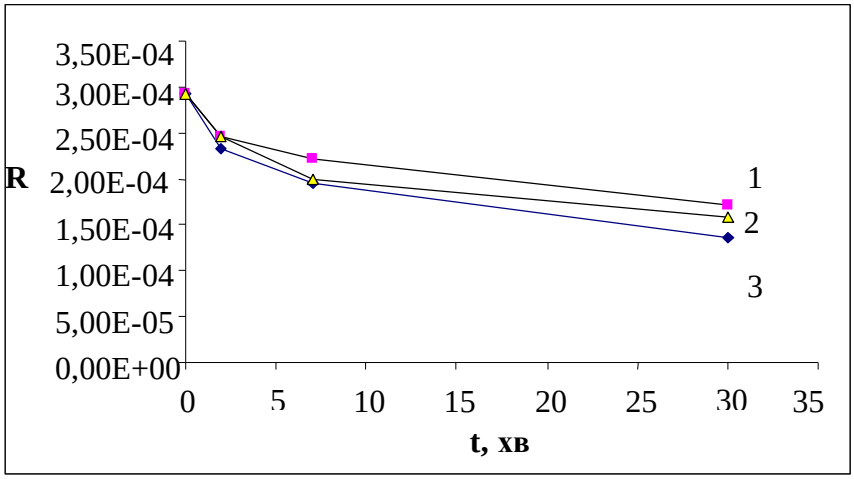


Рис. 2. Зміна радіусу агрегатів клітин в часі протягом озвучування. Початкові концентрації дріжджів в аеробних умовах були 1.6 (1), 4 (2) г/л і в анаеробних умовах 1,6 г/л (3)

Рис. 3 показує, що концентрація бактерій зростає практично лінійно в часі д 30 хв. Це співпадає з мікробіологічними даними (рис. 1). Швидкість утворення агрегату зростає, коли зростає початкова концентрація Saccharomyces cerevisiae в дисперсії.

Припускаючи, що виділення енергії ультразвуку є постійним в часі; швидкість формування нової поверхні зруйнованого агрегату є пропорційна до області поверхні, яка приймає участь у формуванні зв'язку між частинами в агрегаті (3):

$$dS_n / dt = - k S_n N \quad (3)$$

де k – константа утворення нової поверхні; S_0 – поверхня, яка приймає участь в утворенні зв'язку між частинами в агрегаті в одиниці об'єму дисперсії.

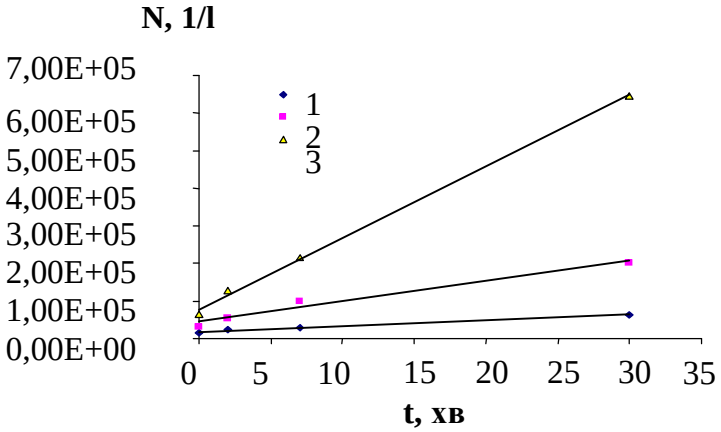


Рис. 3. Залежність числа агрегатів Saccharomyces cerevisiae в часі протягом обробки ультразвуком. Початкові концентрації дріжджів 1,6 (1), 4 (2) і 8 (3) г/л.

Рівняння (4) може одержуватись з допомогою інтегрування рівняння (3):

$$\ln(S_n/S_{n0}) = -kt \qquad (4)$$

де S_{n0} – початкова поверхня, яка приймає участь у формуванні зв'язку між частинами в агрегаті в одиниці об'єму початкової дисперсії (5):

$$S_n = N_1S_1 - NS_a \qquad (5)$$

де N_1 – загальна кількість мікроорганізмів в агрегаті або окремих бактерій; S_1 – область поверхні однієї окремої бактерії; S_a – зовнішня область поверхні агрегату.

$$S_a = 4\pi R^2 \qquad (6)$$

Далі з рівнянь (4) – (6) можна отримати рівняння (7):

$$\ln(1 - 4\pi NR^2/(N_1S_1) = \ln(1 - 4\pi N_0R^2{}_0/(N_1S_1) - kt \qquad (7)$$

де N_0 і R_0 − початкові концентрації агрегатів в дисперсії і їхній радіус.

Таким чином, математична модель описує процес дисперсії агрегатів бактерій.

Висновки. Ультразвукова технологія є ефективним методом покращення руйнування бактеріальних кластерів, а також збільшення як концентрації живих мікроорганізмів в дисперсії, так і швидкості біологічних процесів. За-

пропонована математична модель, яка описує руйнування бактеріальних агрегатів з утворенням окремих мікроорганізмів або агрегатів меншого розміру.

Список литературы: 1. *Chu C. P.* Weak ultrasonic pre-treatment on anaerobic digestion of flocculated activated biosolids / [*C. P. Chu, D. J. Lee, B. V. Chang, C. S. You, J. H. Tay*]. – Wat. Res. – 2002. – 36 (11). – P. 2681 – 2688. **2.** *Chu C.P.* Observation on changes in ultrasonically treates waste activated sludge / [*C. P. Chu, B. V. Chang, G. S. Liao, D. S. Jean, D. J. Lee*]. – Wat. Res. – 2001. – 35 (4). – P. 1038 – 1046. **3.** *Hogan F.* Ultrasonics Sludge treatment for enhanced anaerobic digestion / [*F. Hogan, S. Mormedi, Clark P., M. Crane*]. – Water Sci. Tech. 2004. – 50 (9). – P. 25 – 32. **4.** Fifth International Symposium on Cavitation., 1 – 4 November. 2003. – P. 5 – 12. **5.** *Wang X. K.* Sonochemical Degradation Kinetics of Methyl Violet in Aqueous Solutions / *Xi Kui Wang, Guan Hong Chen, Wei Lin Guo* // Molecules. – 2003. – № 8. – P. 40 – 44.

Надійшла до редколегії 06.06.09

УДК 541.138

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук; ***Л.В. ЛЯШОК***, канд. техн. наук; ***І.О. АФОНІНА***, ***Г.М. ЩІЧКА, Т.В. ОРЄХОВА***; НТУ “ХПІ”, Харків

ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА ПОЛІАНІЛІН-ПАЛАДІЙ

Запропоновано використання метода електрохімічної полімеризації для формування електропровідникових плівок поліаніліну на різних підкладках і в електролітах, а також досліджена можливість диспергування паладію в полімерну матрицю. Досліджена електрохімічна поведінка Pd-Пан-систем (Пан – поліанілін), які синтезуються при електроосаджені паладію на Пан-ГрБ-електрод (ГрБ – графітизований бутилкаучук).

The use of method of electrochemical polymerization for forming of electrospending films of polianilina on different electrodes and electrolytes is offered, and also possibility of dispersion of palladium in a polymeric matrix is explored. The electrochemical behavior of Pd-Pan-Systems (Pan – polianilin), formed by electrodeposition of palladium on Pan-GRB-electrode is explored (GRB – grafitizing butyl rubber).

Проблема пошуку нових ефективних та дешевих електродних матеріалів для проведення електрокаталітичних реакцій залишається актуальною і досі. Одним із перспективних способів впливу на електрокаталітичну активність металевих електродів являється модифікація їхньої поверхні органічними по-

лімерами. В останній час значно підвищився інтерес до електрохімії провідникових полімерів, зокрема, поліаніліну (Пан). Це зумовлено наявністю у них комплексу фізико-хімічних властивостей, обумовлюючих широкі можливості їх практичного застосування. Так Пан використовують для створення дисплеїв, хімічних джерел струму, паливних елементів, конденсаторів, електрохімічних сенсорів. Великі перспективи відкриває застосування полімерних плівок як матриці для класичних електрокаталізаторів – металів платинової групи. Створення таких систем істотно розширює круг електродних процесів, в яких використання полімерів може виявитися ефективним.

В даній роботі запропоновано використання метода електрохімічної полімеризації для формування на різних підкладках електропровідникових плівок поліаніліну, а також досліджена можливість диспергування паладію в полімерну матрицю.

При синтезі поліаніліну в якості підкладки використовували титан, платину, графітизований бутилкаучук (ГрБ) і нержавіючу сталь (рис. 1).

Як видно з рис. 1 природа матеріалу підкладки практично не впливає на синтез і властивості провідникових полімерних плівок при їх нанометрових товщинах. Виключенням можуть бути метали, які мають на поверхні оксидні плівки (титан). При розгортці потенціалу в анодному напрямку на титані утворюється оксидна плівка, яка сприяє утворенню великого опору, що перешкоджає синтезу полімера. При використанні нержавіючої сталі ПАн синтезувався, але сама підкладка трохи підрозчинялась і не було можливості простежити за кількістю синтезованого поліаніліну. На платині синтезувалась тоненька плівка, за той же час на ГрБ отримали більш глобулярну за структурою плівку. Це і обумовило вибір матеріалу підкладки для електрохімічної полімеризації аніліну.

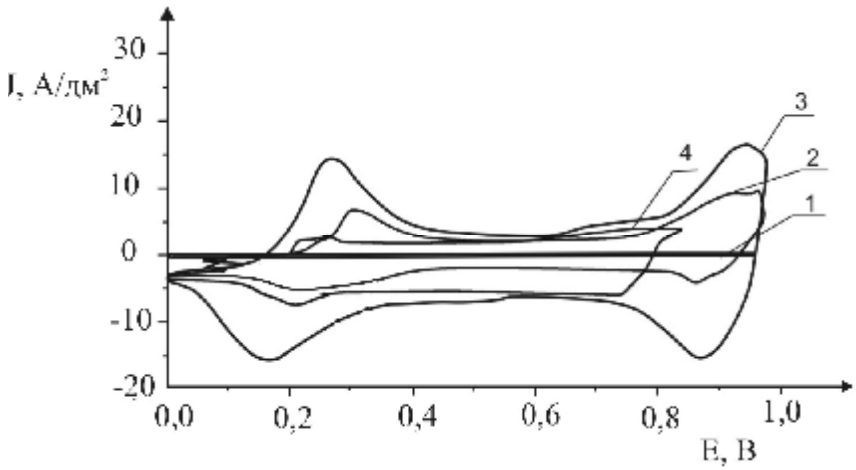


Рис. 1. Циклічні вольтамперограми електросинтезу Пан, отримані у розчині 0,1М $C_6H_5NH_2$ + 1 М H_2SO_4 протягом 60 хв на різних підкладках:
1 – титан; 2 – платина; 3 – графітизований бутилкаучук; 4 – нержавіюча сталь.

Процес формування плівок «чутливий» до складу розчину, тому для отримання результатів бажано проводити синтез у трьохелектродній комірці з розділеним анодним і катодним просторами.

Синтез ПАн проводили у трьох електролітах: хлоридній, хлорній та сульфатній кислотах (рис. 2).

У присутності аніонів ClO_4^-, Cl^- формувалися щільні плівки з відсутністю крупних пор. У присутності аніонів SO^{2-}_4 отримувалися плівки з гранулярною пористою структурою. Тому для подальших досліджень використовували розчин сульфатної кислоти, так як у цьому розчині синтезувалися плівки з розвиненою поверхнею, що відповідає вимогам каталітично активного електроду.

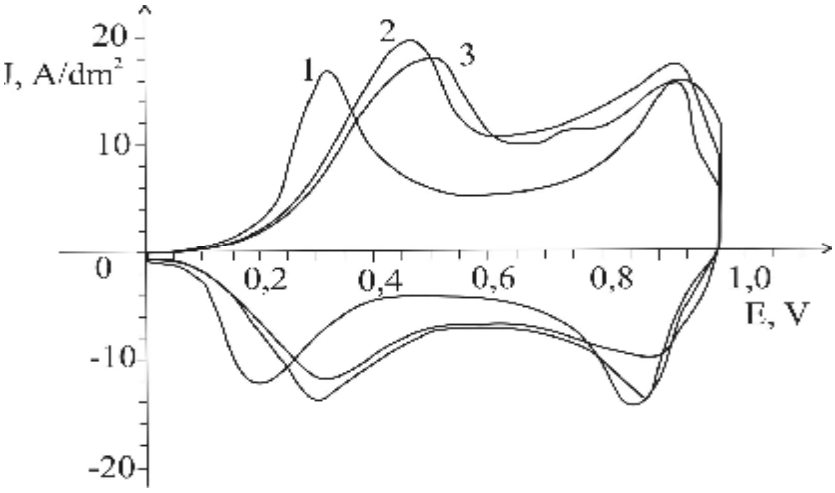


Рис. 2. Циклічні вольтамперограми електросинтезу ПАн, отримані в різних розчинах:
1 – 1 M $HClO_4$, 2 – 1 M HCl, 3 – 1 M H_2SO_4

Одним із способів одержання електрокаталітично активних матеріалів являється диспергування мікрочастинок металів платинової групи в полімерні матриці. Відомо, що каталітичні властивості платинового металу та полімерної плівки підвищується при включенні паладію у ПАн. Були використані 2 способи введення паладію у полімерну матрицю. У першому способі паладій вводили у склад розчину (система ГрБ-ПАн+Pd). При реверсі потенціалу в область як анодних, так і катодних потенціалів на поверхні електроду відбувався синтез поліанілінового покриття. При реверсі потенціалу в катодну область іони паладію в об’ємі полімеру відновлювалися до високодиспергованого метала, в анодній області підрозчинялисть в певному діапазоні потенціалів. Товщини плівок складали 250 – 300 нм при вмісті ~25 мкг/см^2 паладію.

Другий спосіб представляв собою двустадійний метод синтезу каталітично активної поверхні (система ГрБ-ПАн, Pd). Попередньо синтезували поліанілінову плівку на поверхні ГрБ із сульфатнокислого розчину аніліну і тільки потім осаджали паладій на вже сформовану полімерну матрицю.

В обох випадках товщину плівки регулювали шляхом зміни кількості циклів поляризації електроду. Оцінка товщини плівки здійснювалась по кількості електрики, яка пішла на окиснення Пан.

Електрокаталітичні властивості отриманих модифікованих електродів досліджувались на прикладі електроокислення метанової кислоти.

Із експериментальних даних встановлено (рис. 3.), що питома електрокаталітична активність ПАн-Pd-електродів незалежно від способу отримання помітно вища, ніж на платині. Найбільш сильно це виражено для системи ГрБ-ПАн,Pd одержаної осадженням металу на попередньо синтезовану плівку полімера (кр. 1 і 2 рис. 3). Останнє можна пояснити більш рівномірним розподілом частинок металу по поверхні полімеру.

Як видно з рис. 3, кут нахилу поляризаційних кривих практично не залежить від методу отримання ПАн-Pd-електродів та складає 100 – 130 мВ. Цей результат може служити підтвердженням того, що частини осаду у плівці знаходяться у контакті з підкладкою та падіння потенціалу у плівці прак-тично відсутнє, а більша швидкість окиснення метанової кислоти на електродах ГрБ-ПАн,Pd свідчить про каталітичну активність синтезованого електроду. Можна допустити, що процес електроокиснення HCOOH протікає по механізму дегідрування, запропонованому в [4] для області потенціалів адсорбції водню.

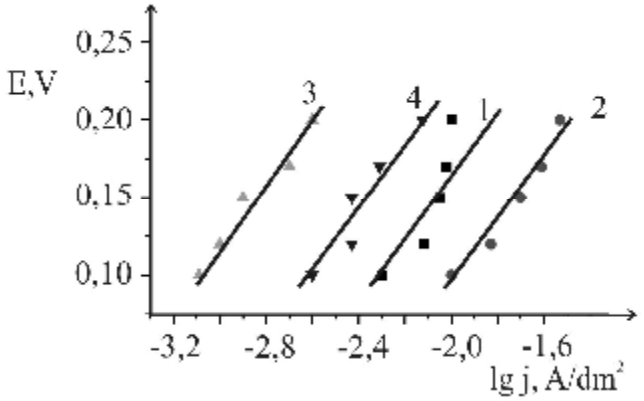


Рис. 3. Стаціонарні залежності електроокислення метанової кислоти отримані у розчині 0,5 М HCOOH+0,5 М H_2SO_4 на електродах: 1 – система ГрБ-ПАн, Pd (t = 30 хв); 2 – система ГрБ-ПАн, Pd (t = 60 хв); 3 – Pt; 4 – система ГрБ-ПАн+Pd

Таким чином, було встановлено, що природа матеріалу підкладки практично не впливає на синтез і властивості провідникових полімерних плівок. Електросинтез поліаніліну доцільніше проводити на графітизованому бутилкаучуку в розчині сульфатної кислоти. Спосіб диспергування паладію в полімерну матрицю впливає на її електрокаталітичну поведінку. Найбільшу каталітичну активність показує система ГрБ-ПАн, Pd одержана осадженням металу на попередньо синтезовану плівку полімера. Включення метала в матрицю провідникового полімеру створює оптимальні умови, при яких метал знаходиться в

високодисперсному стані, при цьому витрати благородного металу знижуються, а в якості токовідводів можна використовувати підкладки з неблагородних металів або вуглеродних матеріалів.

Список литературы 1. *Байрачный Б. И.* Электроосаждение полимера – полианилина из водных растворов / *Б. И. Байрачный, А. В. Васильченко, Л. В. Ляшок* // Электрохимия. – 1994. – № 5. – С. 694 – 696. **2**. *Андреев В. Н.* Строение и свойства композитных электродов нафион-полианилин-Pd / *В. Н. Андреев, В. И. Золотаревский* // Электрохимия. – 2005. – № 2. – С. 213 – 218. **3**. *Смолин А. В.* Поведение при потенциалах α-фазы Pd-частиц, включенных в поливинилпиридиновую пленку / *А. В. Смолин, Ю. М.Максимов, Б. И. Подловченко* // Электрохимия. – 1995. – № 6. – С. 571 – 576.

Поступила в редколегію 3.06.09

УДК 541.135

А.И. ПИЛИПЕНКО, ***Е.К. ЛЕБЕДЬ***,
А.П. ПОСПЕЛОВ, канд. техн. наук,
Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
Г.В. КАМАРЧУК, канд. физ.-мат. наук, ФТИНТ НАНУ, г. Харьков

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОЧЕЧНЫХ КОНТАКТОВ В ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Запропоновано новий спосіб одержання крапкових контактів, які можуть бути використані для вивчення квантових ефектів провідності шляхом аналізу більших масивів резистометричних даних, а також в аналітичній техніці для виготовлення чутливих елементів точечно-контактних газових сенсорів при виявленні й визначенні ряду донорних й акцепторних газів, зокрема H_2S, SO_2, NH_3, CO.

The new method of obtaining point contacts, which can be used for investigation of the conductance quantum effects by the analysis of the great files of resistivity data and also in the analytic technique for the producing of the sensing elements of point-contact gas sensors at the detection and definition of same donor and acceptor gases, in particular H_2S, SO_2, NH_3, CO is proposed.

В последние годы наноструктурные материалы становятся предметом интереса все большего числа исследователей, благодаря своим особым свойствам [1]. Отдельное место среди наноструктур занимают точечные контакты, которые представляют собой структуры сверхмалого сечения, образующиеся при касании двух проводящих электродов на малой площади [2]. Раз-

меры точечного контакта могут быть сопоставимы с размерами атома и существенно меньше длины свободного пробега электронов для данного материала. Это обеспечивает баллистический режим переноса носителей заряда через контакт, что предотвращает его термическое разрушение при прохождении тока. Ранее точечные контакты использовались в фундаментальных исследованиях колебательных свойств кристаллических решеток металлов путем изучения спектров электрон-фононного взаимодействия. Однако недавно было показано, что точечные контакты могут быть использованы и в качестве высокочувствительных детекторов газов [3]. Возможность практического использования делает актуальной разработку новых способов получения таких структур.

К данному моменту в физике твердого тела разработано несколько способов получения точечных контактов. Например, известен способ «игла – наковальня», основанный на встречном перемещении двух электродов, один из которых представляет собой остро заточенную иглу, а второй – пластину, расположенную перпендикулярно оси перемещения иглы [2]. В общем случае поверхность электродов покрыта слоем продуктов взаимодействия материалов, из которых они изготовлены, с компонентами атмосферы. Для получения точечного контакта необходимо разрушить этот слой в месте касания острия иглы к контрэлектроду. При этом реализуется непосредственный контакт между материалами, из которых изготовлены электроды. К недостаткам такого способа относится большая вероятность механической деформации иглы, что приводит к нежелаемому увеличению концентрации дефектов структуры материалов в области контакта, то есть снижает длину свободного пробега носителей заряда. Это в свою очередь обусловливает тепловой режим прохождения зарядов через точечный контакт, что может вызвать его разогрев и термическое разрушение. Кроме того, создание нового точечного контакта требует замены иглы либо выполнения операций ее повторной заточки и отжига. Поэтому процесс получения массивов данных для серий точечных контактов, получаемых этим способом, является довольно трудоемким и требует значительных затрат времени и труда.

В кругу исследователей также широко известен способ создания точечно-контактных структур в виде разломных контактов [4 – 6]. Этот способ заключается в разрыве контакта в месте сужения и последующем возвратном перемещении электродов до восстановления прямой проводимости между ними. В месте разлома каждый из двух электродов имеет достаточно малые

размеры, которые могут достигать нескольких атомных диаметров. Такой способ характеризуется незначительным временем изготовления точечной структуры, особенно при использовании пьезодрайвера. Частота микроперемещений, которую задает пьезодрайвер, отвечает в этом случае количеству точечных контактов, получаемых в единицу времени. Основным недостатком разломного способа является появление структурных деформаций в зоне контакта при механическом сведении электродов, которое приводит к росту концентрации дефектов и снижению длины свободного пробега носителей заряда в получаемых контактах. В результате основное количество точечных контактов, получаемых в одном цикле, не отвечает чистому пределу и не может быть использовано как инструмент для изучения баллистического протекания тока в атомноразмерных объектах даже при температуре жидкого гелия.

Перспективным направлением для получения точечных контактов является использование электрохимических приемов синтеза. Плотность тока и напряжение, определяющие природу и ход электрохимической реакции на границе «электрод – электролит», являются параметрами, которые легко поддаются контролю и регистрации. Использование электрохимии дает возможность управлять скоростью осаждения и структурой осаждаемого материала, а также размером получаемых структур. Одним из наиболее простых и надежных электрохимических способов получения металлических точечных контактов является способ, основанный на использовании автоколебательного эффекта электрохимической коммутации [7 – 11]. В качестве базового способа в данном случае используют способ «игла – наковальня». Полученные таким образом точечные контакты имеют низкую концентрацию дефектов структуры и большие значения длины свободного пробега носителей заряда. При этом перенос носителей заряда в баллистическом режиме происходит уже при комнатной температуре, что свидетельствует о высоком качестве таких структур. Результат достигается за счет того, что сближение электродов производится не механическим перемещением, а осуществляется перемещением вершины дендрита в процессе его электрохимического роста. При этом в зоне «мягкого» контакта вершины дендрита с контрэлектродом образуется минимальное количество структурных деформаций.

Исследования показали, что применение электрохимии существенно ускоряет процесс синтеза соответствующих наноструктур благодаря автоколебательному эффекту электрохимической коммутации [7 – 11]. Основным не-

достатком такого способа является использование жидких электролитов, которые испаряются в процессе синтеза, не обеспечивая постоянства концентрации ионов металла и других физико-химических свойств раствора и, вследствие этого, стационарности условий протекания электрохимических реакций, что необходимо при многократном получении точечных контактов в данной электродной системе. Это вызывает необходимость в дополнительных мерах по герметизации рабочего объема ячейки, что усложняет процесс синтеза и снижает уровень его технологичности. Кроме того, жидкие электролиты не обеспечивают в достаточной мере механическую устойчивость полученной точечно-контактной структуры.

Указанные трудности могут быть преодолены, если для синтеза точечных контактов использовать иммобилизированные электролиты. В растворах с добавкой иммобилизирующего агента, в частности, желатина, ионы образуют комплексы, зафиксированные в полимероподобной матрице [12]. Такие системы имеют вид студней и в контакте с атмосферой способны долго поддерживать постоянство своего состава, что обеспечивает стационарность условий протекания электрохимических реакций.

В настоящей работе исследовались процессы создания точечных контактов в системах, состоящих из медных электродов и желатин-иммобилизированных растворов сульфата меди. Для сравнения устойчивости жидкого и желатин-иммобилизированного растворов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ был проведен эксперимент по определению убыли массы электролита во времени. Равные объемы растворов электролитов заливали в одинаковые ячейки, чтобы обеспечить идентичные условия испарения в параллельных экспериментах. Ежесуточные гравиметрические измерения производили на аналитических весах с точностью взвешивания 10^{-4} г. Как показал эксперимент, желатин-иммобилизированный электролит демонстрирует большую устойчивость к испарению, чем жидкий (рис. 1.).

Подготовка электродов включала предварительную обработку поверхности медных заготовок в стандартных растворах обезжиривания и травления. Для получения необходимой геометрии острия иглы использовалась размерная обработка концевой части медной заготовки в 85 %-м растворе H_3PO_4 [13]. Качество полученного острия контролировалось с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 при увеличении в 500 раз. Изготовленные электроды закреплялись в специальном устройстве, которое обеспечивало тонкое регулирование расстояния между иглой и поверхностью нако-

вальни. Электроды приводили в электрический контакт, который затем разрывали и в полученный промежуток вносили каплю электролита меднения следующего состава: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 100 г/дм^3, желатин – 50 г/дм^3.

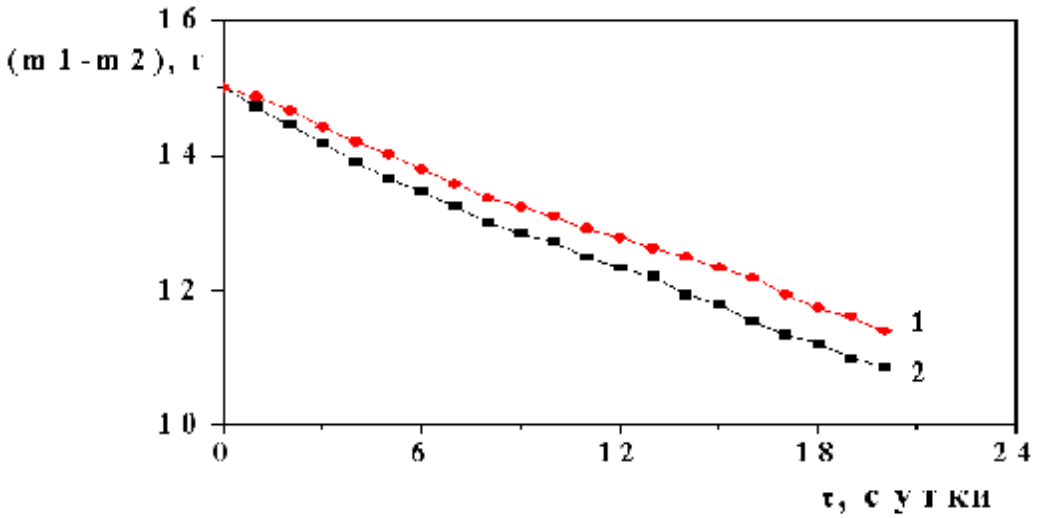


Рис. 1. Изменение массы (m_1 – m_2) образцов желатин-иммобилизированного и жидкого растворов сульфата меди в процессе экспозиции:
1) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 100 г/дм^3, желатин – 50 г/дм^3, вода; 2) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 100 г/дм^3, вода.

Время достижения стационарного состояния студня, определяли исходя из изменения электропроводности желатин-иммобилизированного раствора во времени (рис. 2.).

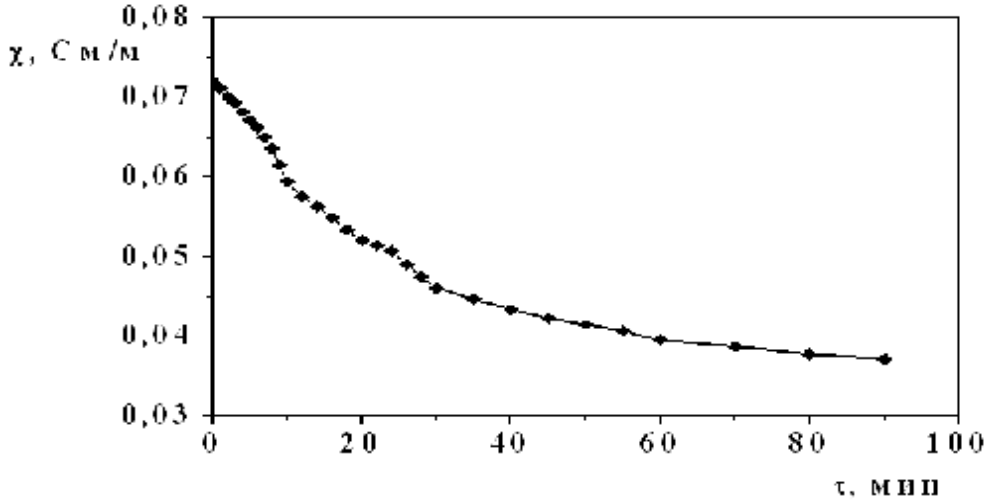


Рис. 2. Динамика изменения электропроводности желатин-иммобилизированного раствора сульфата меди в процессе образования студня.
Состав раствора: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 100 г/дм^3, желатин – 50 г/дм^3.

Электропроводность измеряли прибором CLR E7-13 при протекании через раствор переменного тока с частотой 1 кГц. После стабилизации электролита полученную систему подключали к схеме питания и измерения. В качестве источника стабилизированного напряжения использовался программатор ПР-8. Регистрацию тока и сопротивления системы в процессе синтеза производили при помощи мультиметров (Keithley2000 и 2100). Измерение сопротивления точечных контактов производили на переменном токе частотой 77 кГц с помощью селективного усилителя (lock-in amplifier SR830 фирмы Stanford Research). Все данные автоматически записывали на персональный компьютер.

При прохождении тока через систему наблюдается автоколебательный эффект, который заключается в периодическом образовании и разрушении точечных контактов. Эффект связан с реализацией в коммутированной системе протяженного элемента с распределенным потенциалом [8]. Этот эффект можно объяснить следующим образом. Так как катод изготовлен в виде иглы и расположен перпендикулярно к поверхности анода, который представляет собой пластину, то при погружении острия иглы в электролит и подключения данной системы к источнику тока на острие имеет место повышенная концентрация силовых линий электрического поля и, вследствие этого, повышенная катодная плотность тока. Это создает условия для появления и роста особых иглообразных кристаллических образований – дендритов [14]. Через определенное время вершина одного из растущих дендритов замыкает межэлектродное пространство, и в месте касания вершины дендрита и контрэлектрода образуется точечный контакт.

В общем случае в электрохимии соединение электродов проводником, имеющим электронную проводимость, называется коротким замыканием и не рассматривается из-за неэффективности проведения дальнейших реакций. Однако ситуация резко меняется, если таким электронным проводником является точечный контакт.

После появления контакта между вершиной дендрита и анодом участок поверхности дендрита, расположенный непосредственно в области касания, попадает под действие анодной поляризации по отношению к своей основе. Анодная поляризация приводит к электрохимическому растворению точечного контакта и его последующему разрушению, которое вследствие малого размера точечного контакта происходит довольно быстро. В образовавшемся таким способом межэлектродном промежутке вновь наблюдается рост денд-

рита и образование нового точечного контакта.

Процесс периодической коммутации-раскоммутации межэлектродного промежутка дендритами в желатин-иммобилизированных электролитах фиксировался в виде колебаний сопротивления электрохимической ячейки (рис. 3.). Использование комбинированного электрода, включающего контрэлектрод и электрод сравнения, позволило регистрировать изменения потенциалов иглы и наковальни в течение автоколебательного процесса роста и разрушения медных дендритных точечных контактов.

Хронопотенциограмма медной иглы, соединенной с отрицательной клеммой источника напряжения показывает, что при коммутации межэлектродного промежутка дендритом она становится анодно поляризованной (рис. 4, а). Пики поляризации на хронопотенциограмме медной наковальни позволяют заключить, что в процессе роста дендрита ее активная поверхность уменьшается и в момент коммутации становится одного порядка с размерами вершины дендрита (рис. 4, б).

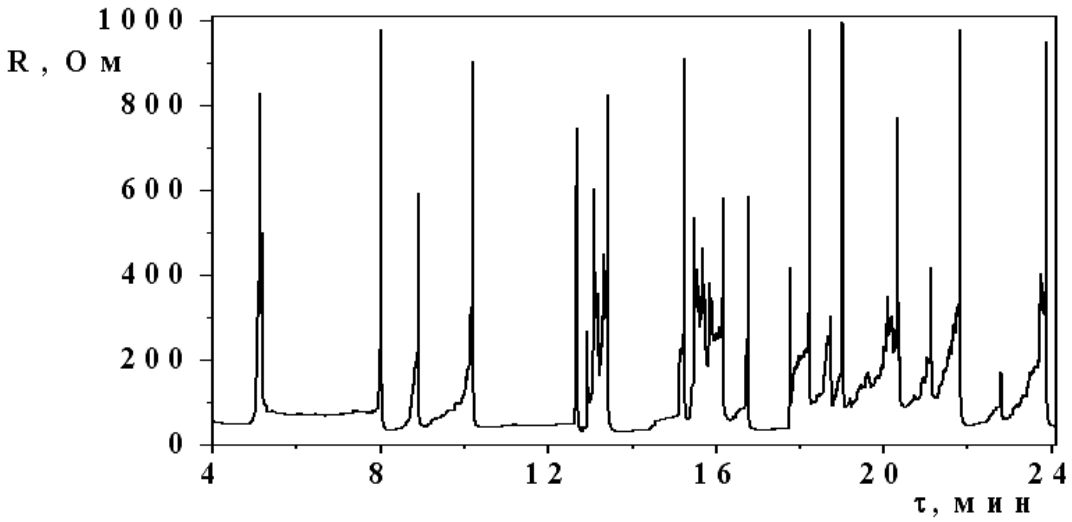
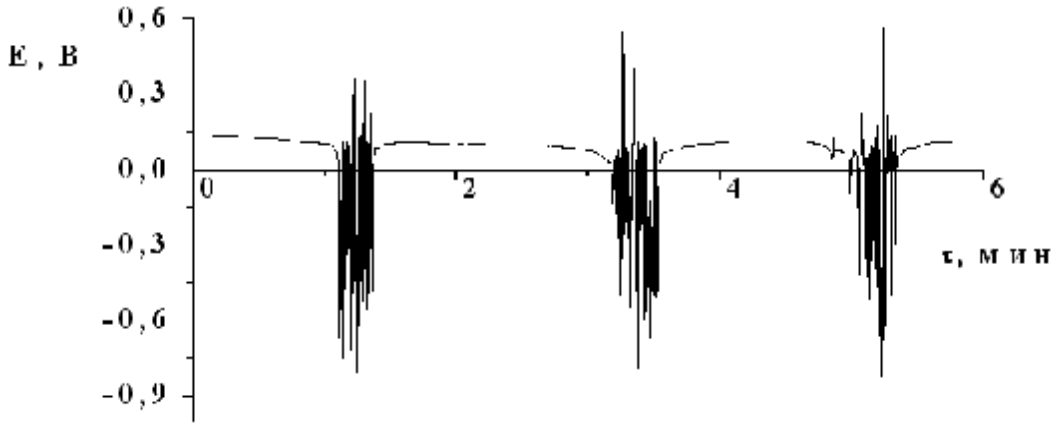


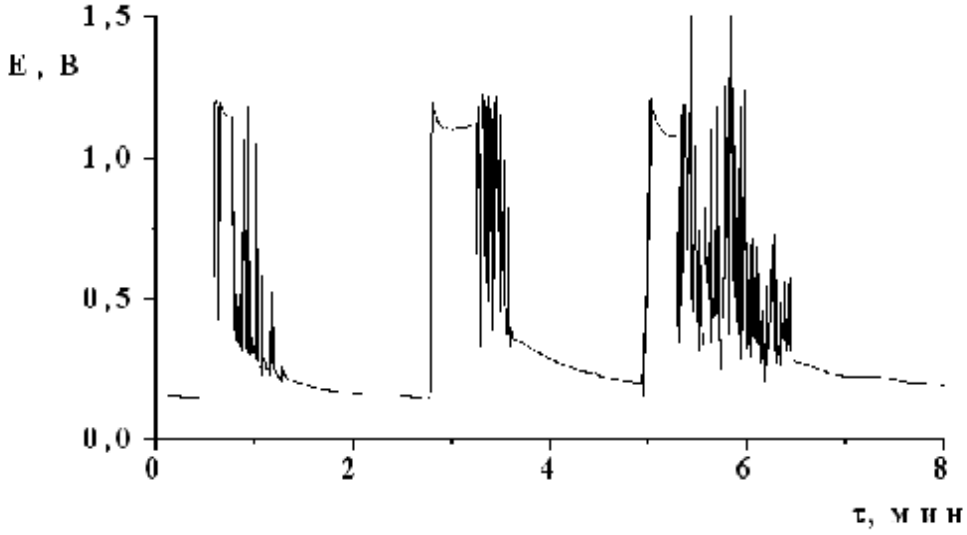
Рис. 3. Участок хронорезистограммы системы $Cu/CuSO_4$, желатин/Cu.
Ток между электродами 100 мкА.

Остается неизвестной причина, вызывающая появление положительных выбросов потенциала, которые фиксируются на хронопотенциограмме медной иглы. Вероятно, это связано с переходными процессами, протекающими в электронной измерительной аппаратуре. Полученные зависимости потенциалов подтверждают то, что в коммутированной системе действительно реализуется протяженный электрод с распределенным потенциалом, который

обусловливает появление автоколебательного эффекта электрохимической коммутации.



а)



б)

Рис. 4. Хронопотенциограммы медных иглы (а) и наковальни (б) в течение автоколебательного процесса роста и разрушения дендритных точечных контактов в желатин-иммобилизированном растворе сульфата меди.
Ток между электродами 100 мкА.

Автоколебательный эффект наблюдался в широком диапазоне токов – от 5 до 1000 мкА. Полученные точечные контакты имели электрическое сопротивление в пределах от 0,1 до 300 Ом. Было замечено, что увеличение силы проходящего через систему тока приводит к формированию точечных контактов с низкими сопротивлениями порядка 0,1–5,0 Ом, разрушение которых

требует большего количества электричества и ведет к снижению интенсивности автоколебаний.

Таким образом, в системе реализуется автоматический режим образования – разрушения точечных структур с широким диапазоном сопротивлений. Наличие автоколебательного эффекта электрохимической коммутации позволяет создавать большое количество точечных контактов в течение короткого промежутка времени.

Путем отключения тока можно прервать процесс автоколебаний и выбрать контакт с необходимыми характеристиками. Техническая реализация способа не требует сложного и дорогого оборудования. Ток и напряжение, являющиеся параметрами, которые определяют течение процесса, допускают легкий контроль и управление.

Предложенный способ синтеза точечных контактов обеспечивает максимально достижимую при комнатной температуре длину свободного пробега носителей заряда в сформированных точечных контактах при одновременном повышении механической стабильности полученных структур за счет использования желатин-иммобилизированных электролитов. Полученные точечные контакты могут быть использованы в фундаментальной физике для исследования квантовых эффектов проводимости в металлах, а также в аналитической технике при изготовлении чувствительных элементов сенсоров для анализа газовых сред.

Список литературы: **1.** *Гусев А. И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / *Гусев А. И.* – Екатеринбург : УрО РАН, 1998. – 178 с. **2.** Atlas of Point Contact Spectra of Electron-Phonon Interactions in Metals. Kluwer Academic Publishers / *A.V. Khotkevich, I.K. Yanson*, Boston/Dordrecht/London: 1995 – 237 p. **3.** *Kamarchuk G. V.* Point-Contact Sensors: New Prospects for a nanoscale Sensitive Technique / [*G. V. Kamarchuk, O. P. Pospelov, A. V. Yeremenko et al*] // Europhys. Lett., 2006. – Vol. 76. – № 4(4). – P. 575 – 581. **4.** *Naidyuk Yu. G.* Point-Contact Spectroscopy / *Yu. G. Naidyuk, I. K. Yanson.* Springer Verlag : New York, 2004. – 114 p. **5** *Krans J. M.* The signature of conductance in metallic point contacts / [*J. M. Krans, J. M. van Ruitenbeek, V. V. Fisun, I. K. Yanson et al*] // Nature. – 1995. – Vol. 375. – P. 767 – 769. **6.** *Enomoto A.* Quantized conductance in Au-Pd and Au-Ag alloy nanocontacts / *A. Enomoto, S. Kurokava, A. Sakai.* // Phys. Rev. Lett. B. – 2002. – Vol. 65. P. 125410 – 125416. **7.** *Карташова Ю. О.* Електрохімічний синтез та функціональні властивості срібних нано структур / [*Ю. О. Карташова, О. І. Пилипенко, О. П. Поспєлов та інші*] // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2008. – № 10. – С.135 – 142. **8.** Деклараційний патент на винахід 61417. Спосіб електролізу. / *Поспєлов О. П., Казачков О. Р., Камарчук Г. В.*; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ» и ФТИНТ НАНУ. – опубл. 17.11.03, Бюл. № 11. **9.** Патент на корисну модель 32638. Спосіб одержання провідних наноструктур / *Поспєлов О. П., Камарчук Г. В., Фісун В. В., Александров Ю. Л., Пилипенко О. І.*; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ» и ФТИНТ НАНУ. – опубл. 26.05.2008. Бюл. № 10. **10.** Патент на корисну модель 35732. Спосіб одержання провідних наност-

руктур / *Поспєлов О. П., Камарчук Г. В., Фісун В. В., Александров Ю. Л., Пилипенко О. І.*; заявитель и патентообладатель НТУ «ХПИ» и ФТИНТ НАНУ. – опубл. 10.10.2008. Бюл. № 19. **11.** Рішення про видачу патенту на корисну модель по заявці № u 2008 14007. Спосіб одержання провідних наноструктур / *Поспєлов О. П., Пилипенко О. І., Александров Ю. Л., Камарчук Г. В.* – від 06.04.2009. **12.** *Михайлов О. В.* Желатин – иммобилизированные металлокомплексы / *Михайлов О. В.* – М. : Научный мир, 2004. – 236 с. **13.** *Грилихес С. Я.* Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов / *Грилихес С. Я.* – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Л. : Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1987. – 236 с. **14.** *Bockris J.O'M.* Modern electrochemistry / *J.O'M Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco.* – New York/Boston/Dordrecht/London/Moscow : Kluwer Academic Publishers, 2002. – 887 p.

Поступила в редколлегию 08.06.09

УДК 621.357

В.О. САВЧЕНКО, ***М.В. ВЕДЬ***, докт. техн. наук,
Н.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, НТУ "ХПІ"
С.А. КОРНИЙ, канд. хим. наук, ФМИ НАНУ, г. Львов

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Fe – Co ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Наведено результати досліджень щодо електрохімічного одержання сплаву залізо-кобальт з цитратного розчину. Обґрунтовано використання кожного з компонентів електроліту. Показана залежність виходa за струмом від густини струму. Проаналізована морфологія поверхні біметалевих катодних осадів у присутності іонів Zn^{2+}. Наведено властивості та сфери застосування таких покриттів.

In this paper we presented the research results of iron-cobalt alloy electrochemical production from citrate electrolyte. Justified usage of each electrolyte component; showed current yield dependenc from current density; analyzed the bimetallic cathode deposits surface morphology in the presence of Zn^{2+} ions; showed the field of such coatings' usage

Одной из актуальных задач современной технологии электрохимических производств является создание высокоэкономичных электролизеров для получения водорода. Такие электролизеры широко распространены, например, а металлургической и пищевой промышленности, а также на электростанциях. Подавляющее количество водорода получают в настоящее время из природного газа путем реакции конверсии или реформинга [1], причем

стоимость водорода, получаемого из природного газа в 3 – 4 раза меньше стоимости электролитического водорода. Вместе с тем из-за возрастающей нехватки топливных ресурсов и постепенного значительного повышения цены природного газа химический способ получения не может рассматриваться как перспективный в будущем. Для снижения напряжения электролизера, а соответственно и материальных затрат на получение электролитического водорода нами предложено использование каталитически активного электрода с покрытием сплавом Fe – Co [2]. Напряжение на электролизере и его зависимость от плотности тока существенно уменьшаются для таких электродов в сравнении с традиционными электродными материалами. Доказана целесообразность использования сплава железо – кобальт как электродного материала для воднощелочного электролиза.

Катализаторы, содержащие ультрадисперсные порошки металлов группы железа, могут быть использованы для обезвреживания выхлопных газов и использоваться для нейтрализации NO_x и CO. На Fe – Co катализаторах достигается 99 %-ая конверсия NO_x при температуре 673 К с монооксидом углерода в качестве восстановителя. Введение 2,5 об. % кислорода в смесь NO_x и CO снижает конверсию NO_x до 90%. Для восстановления оксидов азота как монооксидом углерода, так и пропаном, более устойчивым к ингибирующему действию паров воды оказался Fe – Co катализатор, в сравнении с Fe – Mn, вероятно, вследствие более слабой адсорбции воды на его поверхности [3].

Для восстановления и упрочнения деталей, как твердое и износостойкое покрытие используют сплав Fe – Co [4]. Покрытие, получаемые из соединений железа с кобальтом и частицами керамики, возможно использовать на поверхностях скольжения пары цилиндр – поршень в двигателях внутреннего сгорания и в компрессорах для повышения эффективности работы устройств, а также снижения расхода смазочных материалов.

Сплавы с содержанием железа 10 – 20 % рекомендованы для наращивания толстых слоев металла в гальванопластике [5]. Кобальт, как и железо, является ферромагнитным переходным металлом и занимает особое место среди элементов для легирования железных сплавов тем, что расширяет и замыкает γ-область железа и образует с железом непрерывные растворы. Материалы системы Fe – Co являются одними из важнейших, и применяются во многих областях электротехники и металлургии. Концентрационный диапазон их различен: от небольшого легирования кобальтом железа, до бинарной

системы, в которой концентрация кобальта в железе соответствует 50 – 90 %.

Получение сплавов электрохимическим способом позволяет осаждать покрытия с заданной толщины контролируемым составом.

Сплав Fe – Co осаждали из цитратного раствора, который был приготовлен из реактивов марки «х.ч.». Измерение кислотности рабочего электролита проводили на pH-метре марки pH – 150 М. Как электроды использовали пластины меди, кобальта и железа (Ст.3). Перед нанесением слоя сплава поверхность электродов подвергались предварительной обработке по стандартной методике: шлифование, обезжиривание, активация в растворах, соответствующих обрабатываемым металлам. Покрытия наносили при использовании источника постоянного тока Б5 – 44. Рабочие электроды взвешивали на аналитических весах АДВ-200М до и после осаждения сплава Fe – Co. Химический анализ сплавов проводили рентгенофлуоресцентным методом при использовании спектрометра СПРУТ 5.

Интенсификации процесса осаждения покрытий железом и его сплавами достигается при повышении температуры электролита, однако горячие растворы требуют большого расхода энергии, необходимы специальные устройства для вентиляции и частая корректировка электролита вследствие испарения. Холодные электролиты лишены указанных недостатков, более устойчивы против окисления кислородом воздуха и позволяют получать покрытия с хорошими физико-механическими свойствами. В работе [6] установлено, что при pH = 3,5 весь ток на катоде распределялся между процессами выделения кобальта и железа, а в более кислых растворах значительная доля тока расходуется на выделение водорода и восстановление Fe (III) до Fe (II). Для осаждения сплава Fe – Co предложено использовать цитратный электролит, так как лимонная кислота снижает скорость реакции $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ при комнатной температуре и pH 3,5 – 4,5. Поскольку известно, что при pH ~ 4 аскорбиновая кислота повышает устойчивость электролита, для предотвращения окисления Fe (II) ее вводили в раствор. Для поддержания постоянной кислотности в качестве буфера использовали борную кислоту.

При осаждении сплава Fe – Co из цитратного электролита с соотношением компонентов $Fe:Co:Cit^{3-}$ = 1 – 2 : 1 : 3 на зависимости выхода по току (ВТ, %) от плотности тока (j, А/дм^2) наблюдается максимум при j = 5 А/дм^2 (рис. 1).

Полученные при таком режиме покрытия отличаются высоким качеством, блеском, хорошо сцеплены с основой. Установлено, что состав сплава

зависит от плотности тока, причем с увеличением j от 5 до 9 А/дм^2 количество железа в покрытии снижается в интервале 80…65 % мас.

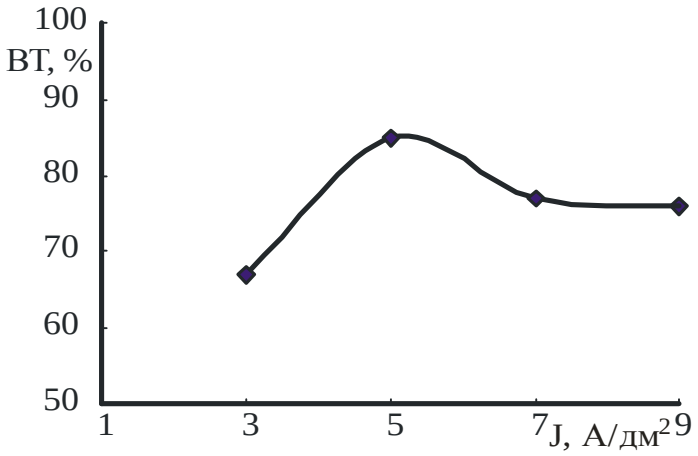
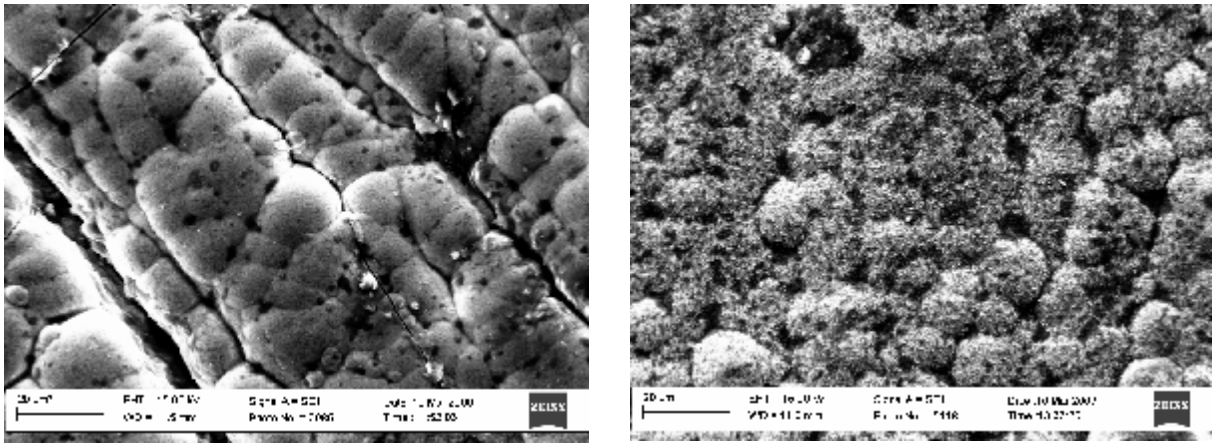


Рис. 1. Зависимость выхода по току (ВТ, %) сплава Fe – Co от плотности тока (j, А/дм^2) при соотношении компонентов электролита Fe : Co : Cit^{3-} = 2 : 1 : 3

Поскольку побочная реакции выделения водорода снижает выход по току сплава, для торможения этого процесса вводили в электролит катионы металла с высоким перенапряжением водорода (Zn^{2+}). Установлено, что при концентрации $ZnSO_4$ до 0,02 М значения выхода по току увеличивалось на 10%, однако включение в покрытие цинка приводило к образованию темных крупнокристаллических трещеноватых осадков (рис. 2 а) в сравнении с покрытиями, полученными из цитратного электролита без добавки катионов Zn^{2+} (рис. 2 б).



а б

Рис. 2. Микроструктура поверхности осадков сплава Fe – Co из цитратного электролита: а – с добавкой 0,02 М $ZnSO_4$; б – без добавления ионов Zn^{2+}.

Структура осадка определяет химические и физико-механические свойства, а следовательно, и качество электроосажденного металла или сплава. Защитные свойства металлопокрытий тем выше, чем мельче кристаллы и плотнее упаковка в кристаллической решетке.

Таким образом, показано влияние состава электролита и режимов электролиза на содержание компонентов и морфологию гальванического сплава Fe – Co.

Список литературы: **1.** *Зайченко В.М.* Комплексная переработка природного газа с получением водорода для энергетики и углеродных материалов широкого промышленного применения / *В.М. Зайченко, В.В. Шпильрайн, В.Я. Штеренберг* // Теплоэнергетика. – 2006. – № 3. – С. 51 – 58. **2.** *Савченко В.О.* Електродні матеріали на основі сплаву залізо – кобальт для воднолужного електролізу / *В.О. Савченко, М.В. Ведь, Б.І. Байрачний* // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 2007. – № 32. – С. 151 – 154. **3.** Проблемы электрокатализа / [*Багоцкий В.С., Богдановская В.А., Васильев Ю.Б. и др.*]; под ред. *В.С. Багоцкого*. – М.: Наука. 1980. – 272 с. **4.** Пат. 2230836 Российская федерация, МПК C25D 3/56. Способ электролитического осаждения сплава железо-кобальт / *Серебровский В.И.*; заявитель и патентообладатель Курская гос. сельхоз. академия им. проф. *И.И. Иванова.* – № 2002130285/02; заявл. 12.11.2002; опубл. 20.06.2004. **5.** Садаков Г.А. Гальванопластика / *Садаков Г.А.* – М.: Машиностроение, 1987. – 288 с. **6.** *Ротинян А.Л.* Катодная поляризация при совместном разряде ионов железа, кобальта и водорода / *А.Л. Ротинян, Е.Н. Молоткова* // Журнал физической химии. – 1961. – № 1. – С. 158 – 163.

Поступила в редколлегию 23.04.09

УДК 621.357.7

А.А. МАЙЗЕЛИС, ***Б.И. БАЙРАЧНЫЙ***, докт. техн. наук,
Л.В. ТРУБНИКОВА, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»

АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА Cu-Ni В АММИАЧНО-ГЛИЦИНАТНОМ РАСТВОРЕ

У статті представлені результати дослідження можливості кількісного анодного розчинення мідно-нікелевих покриттів, що осаджені на платині. Показано, що аміачно-гліцинатний розчин дозволяє розділити піки розчинення міді й нікелю й розрахувати по них масу шарів кожного металу в покритті або масу фази цього металу в сплаві.

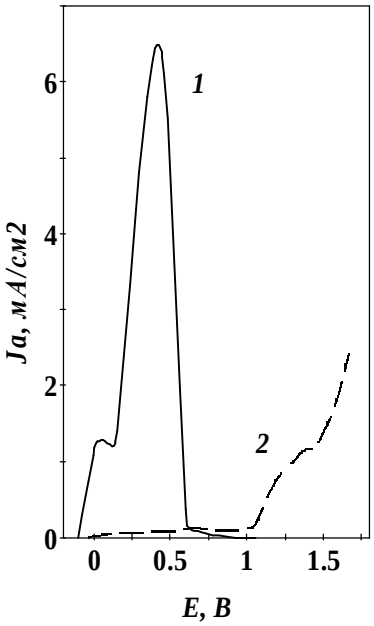
The research results of possibility of quantitative anode dissolution of copper-nickel coatings electrodeposited on platina are presented. It is shown, that ammonia-glycine solution allows to divide peaks of copper and nickel dissolution and to calculate on them weight of each metal layer in a coating or weight of a this metal phase in an alloy.

Введение. Анализ анодных поляризационных зависимостей растворения сплавов является одним из методов элементного и фазового анализа их состава [1]. Для анодного растворения покрытий сплавами используют гальваностатический, потенциостатический и потенциодинамический режимы поляризации рабочего электрода. Избирательность определения в потенциостатической кулонометрии зависит от точности выбора потенциала электрода. Кулонометрия при контролируемой силе тока является более простым, но менее селективным способом, т.к. из-за возможности сдвига потенциала в область значений, при которых возможна нецелевая реакция, в большинстве случаев 100 %-ный выход по току получить нельзя [2]. Во всех случаях оптимальные условия проведения электролиза определяют из зависимостей ток-потенциал. Покрытия системы Cu/Ni относятся к «неудобным», т.к. из-за отсутствия подходящего электролита слои никелевых и медных покрытий стравливают поочередно в различных электролитах.

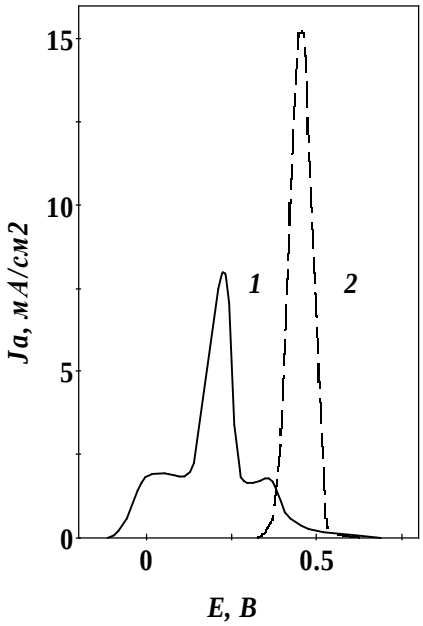
Методика исследований. Вольтамперограммы совместного и раздельного растворения меди и никеля получали на медь- и никельсодержащих покрытиях, которые наносили на платиновый электрод. Растворы содержали по 0,5 моль/дм^3 различных веществ.

Результаты исследований. Результаты предварительных исследований анодного растворения медных и никелевых покрытий показали, что в раство-

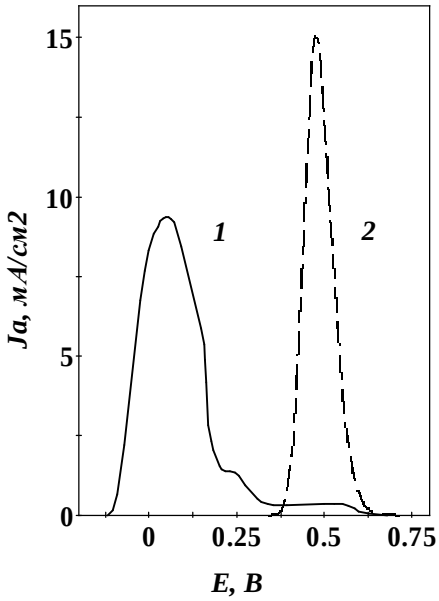
рах различных кислот эти металлы растворяются анодно при незначительно отличающихся потенциалах, что не позволяет определить количество электричества, пошедшее на растворение каждого из них. В щелочных растворах, в том числе и содержащих лиганды, образующие комплексы с медью и никелем, например, глицин (рис. 1 *а*), никель растворяется с очень низким выходом по току.



а)



б)



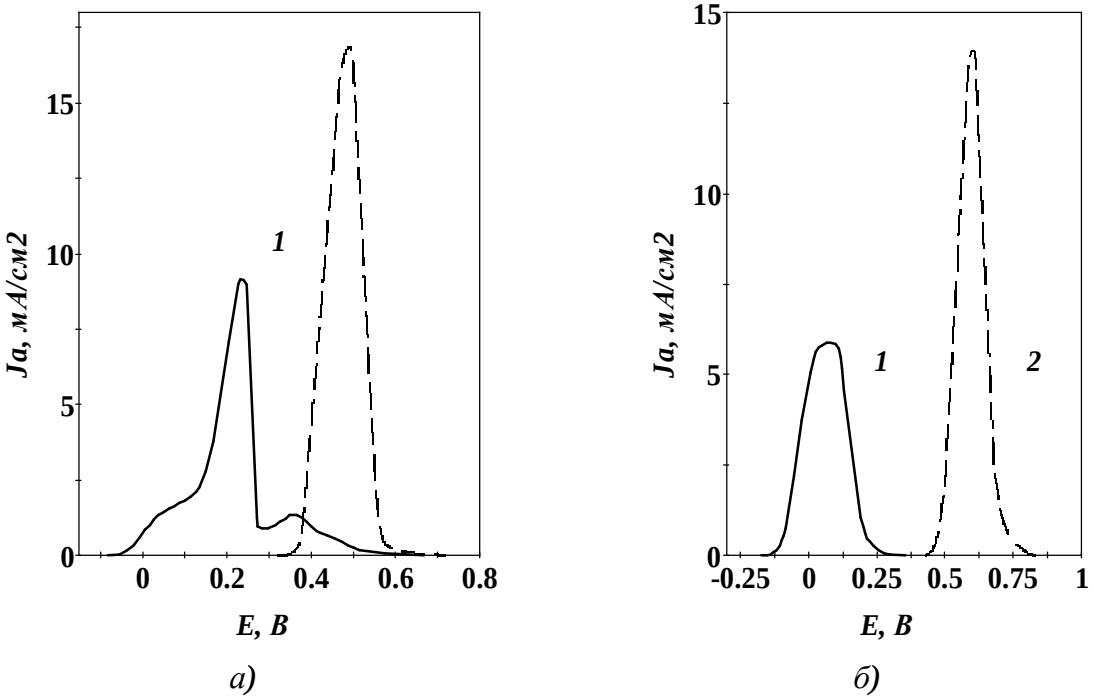
в)

а – без хлорида, *б*, *в* – с добавлением хлорида натрия. pH: *а*, *б* – 9,5; *в* – 10,5.

Рис. 1. Влияние хлорида натрия на анодные поляризационные зависимости на меди (*1*) и никеле (*2*) в растворе глицина

Введение депассиватора никелевых анодов – хлор-иона в глицинатный раствор в щелочной области pH позволило получить узкий анодный пик растворения никеля. Пик растворения меди при подщелачивании раствора отдаляется от пика растворения никеля, однако медь растворяется неодностадийно (рис. 1 *б*, *в*).

В растворе хлорида аммония, также образующего комплексы и с медью, и с никелем, пики растворения меди и никеля на анодных поляризационных зависимостях при высоких значениях pH имеют более простую форму, а их потенциалы отличаются более чем на 500 мВ (рис. 2).

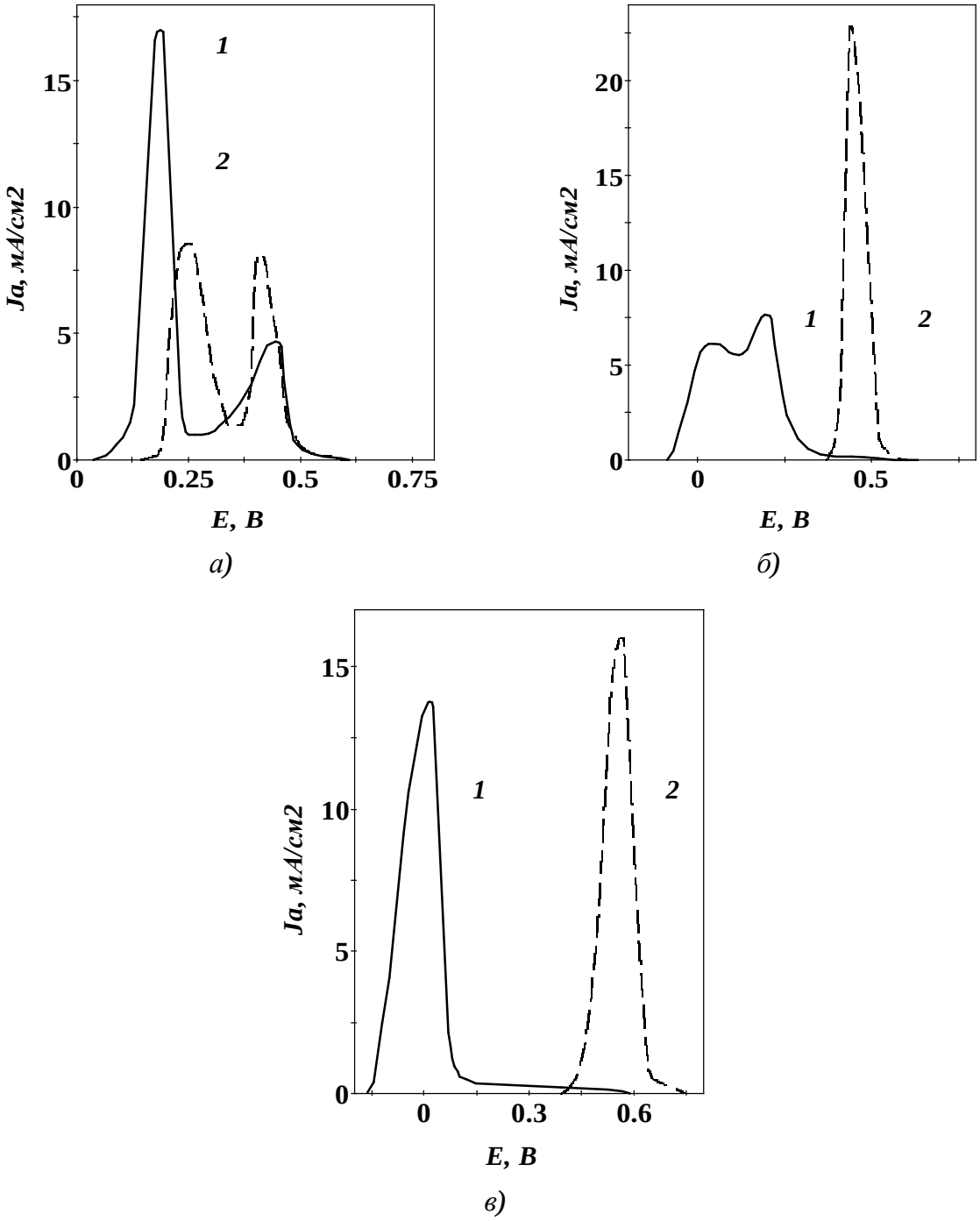


pH: *а* – 9,5; *б* – 10,5.

Рис. 2. Анодные поляризационные зависимости на меди (*1*) и никеле (*2*) в растворе хлорида аммония

Однако количество электричества, рассчитанное из пика растворения меди, свидетельствует о том, что медь растворяется с образованием соединений, в которых она имеет различную степень окисления, что не позволяет определять массу осажденного медного покрытия.

Совместное присутствие в электролите для анодного растворения медно-никелевых покрытий хлорида аммония и глицина позволило при подщелачивании упростить форму пиков и надежно их разделить (рис. 3). При этом количество электричества, пошедшее на растворение покрытий, соответствует количеству металлов в покрытии (рис. 3 *в*).

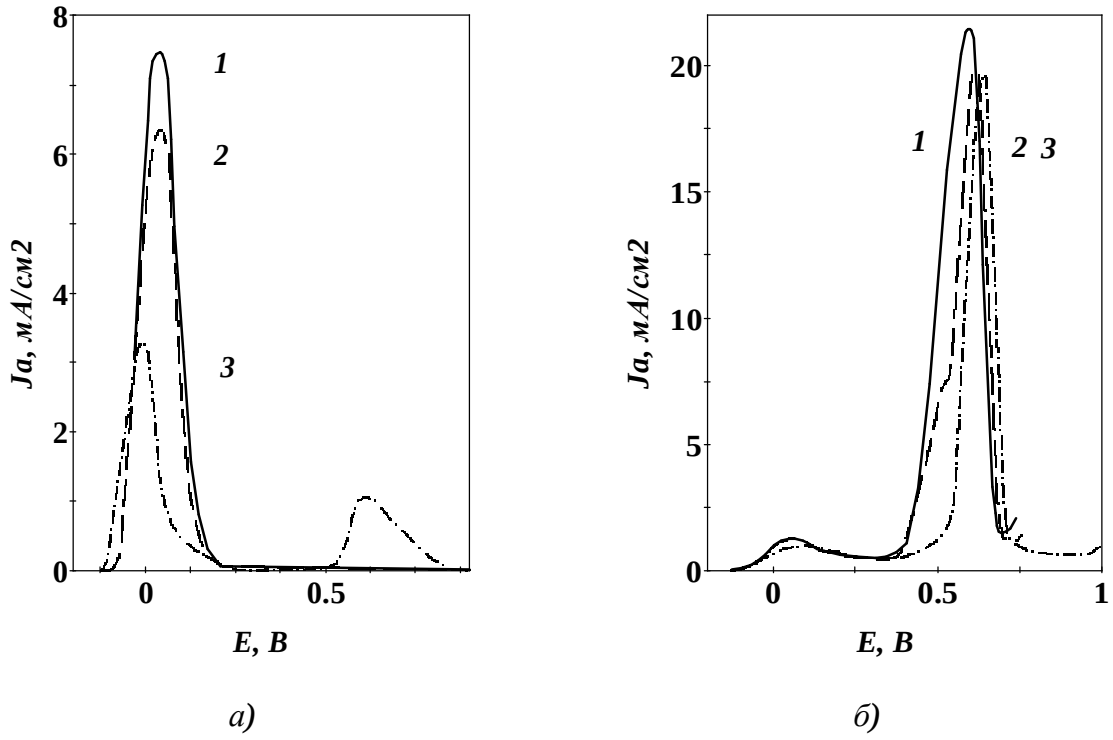


Растворение: *1* – меди, *2* – никеля.

Рис. 3. Анодные поляризационные зависимости а смешанном растворе глицина и хлорида аммония при pH 6,5 (*а*), pH 9,5 (*б*), pH 10,5 (*в*)

Анодные вольтамперограммы растворения покрытий, полученных в потенциостатических условиях на различных участках поляризационной зависимости выделения сплава медь-никель из аммиакатного электролита, отражают изменение выхода меди по току (рис. 4 *а*, кр. *1* и *2*) и выявляют начало включения никеля в покрытие (кр. *3*).

При увеличении плотности тока осаждения сплава в гальваностатическом режиме (рис. 4 *б*) близкие значения количества электричества, пошедшего на растворение меди, и уменьшение площади пиков растворения никеля находятся в соответствии и с тем, что медь при осаждении сплава выделяется на предельном токе, и с тем, что с увеличением плотности тока падает выход по току никеля.



Потенциал осаждения покрытия, В: *1 а* – (–0,2); *2 а* – (–0,6); *3 а* – (–0,7).
J_k, мА/см^2: *1 в* – 1,5; *2 в* – 2; *3 в* – 2,5.

Рис. 4. Анодные поляризационные зависимости растворения покрытий

Выводы. Таким образом, аммиачно-глицинатный раствор позволяет разделить пики растворения меди и никеля и рассчитать по ним массу слоя каждого металла в покрытии или массу фазы этого металла в сплаве.

Список литературы: 1. Аналитическая химия. Проблемы и выходы: в 2 т. / ред. *Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмер*; [пер. с англ. *Борзенко А. Г.* и др]. – М. : «Мир», 2004. **2.** *Будников Г. К.* Основы современного электрохимического анализа / *Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р.* – М. : Мир, 2003. – 592 с.

Поступила в редколлегию 30.06.09

УДК 620.193.4

Г.М. СИСИН, ***М.С. ХОМА***, докт. техн. наук, ФМІ НАНУ, м. Львів

ВПЛИВ АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ В ХЛОРИДНО-СУЛЬФІДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА МІКРОЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ГЕТЕРОГЕННІСТЬ ПОВЕРХНІ СТАЛІ 20

Вивчено електрохімічні характеристики й мікроелектрохімічну гетерогенність стали 20 після анодного розчинення в хлоридно-сульфідних розчинах. Показано, що при корозії й анодної поляризації гетерогенність поверхні змінюється в порівнянні з вихідної. Після анодного розчинення в середовищі 0,7 % Na_2S + 3,5 % NaCl при потенціалі E >170 мВ різниця локальних електродних потенціалів є найвищою (ΔE = 20 – 195 мВ), що пояснюється збільшенням швидкості розчинення й утворенням пітінгів. При цьому спостерігається зниження адгезії продуктів корозії до поверхні внаслідок активуючий дії Cl^-.

Electrochemical descriptions and microelectrochemical heterogeneity of steel 20 in chloride-sulfide environments became after anodic dissolution has been studied . It is shown that at the corrosion and anodic polarization heterogeneity of surface changes as compared to initial. After anodic dissolution at potential E > 170 мВ in solution of 0,7 % Na_2S + 3,5 % NaCl difference of local electrode potentials is the greatest (ΔE = 20 – 195 мВ), increase of dissolution rate and formation pittings. Thus observed decrease adhesion of corrosion products to the surface, as a result by the activate action of Cl^-.

Постановка завдання. Технологічні середовища нафтопереробних підприємств, стічні та пластові води, тощо містять домішки сульфідів, які можуть стимулювати загальну та локальну корозію, а за певних умов і корозійно-механічне руйнування сталей. За різних окисно-відновних потенціалів специфіка взаємодії конструкційних сталей із нейтральними і лужними мінералізованими середовищами з домішками сульфідів розкрита не повністю [1, 2]. Метою роботи було вивчити електрохімічні характеристики Ст20 та мікроелектрохімічну гетерогенність поверхні після анодного розчинення в хлоридно-сульфідних розчинах.

Методологічна частина. Оцінювали зміну електрохімічних та мікроелектрохімічних властивостей сталі 20 після кородування у водних розчинах: 3,5 % NaCl (pH 5,95), 0,7 % Na_2S (pH 12,25), 0,7 % Na_2S + 3,5 % NaCl (pH 12,15), а також вплив анодного розчинення на значення локальних електродних потенціалів. Розчин 0,7 % Na_2S згідно розрахунків за S^{2-} відповідає

насиченому розчину H_2S. Визначення гетерогенності поверхні проводили шляхом неперервного її сканування зі швидкістю 10 мкм/с капіляром діаметром 20 мкм в рухомій краплі (d ≈ 50 мкм) водного розчину:

$$0{,}045\ \%\ H_2SO_4 + 0{,}14\ \%\ H_2O_2 + 0{,}00005\ \%\ K_2Cr_2O_7\ (\text{МЕХ}).$$

Крапля витікала з капіляру по мірі його пересування. Потенціали приведені відносно значень стандартного водневого електроду порівняння.

Результати досліджень. Встановлено, що в розчині 3,5 % NaCl сталь 20 активно розчиняється зі швидкістю 0,09 мА/см^2 ($E_{кор}$ = –470 мВ) (рис. 1, крива 1). У розчині Na_2S сталь 20 пасивується ($i_{кор}$ = 0,032 мА/см^2, $E_{кор}$= –410 мВ) (рис. 1, крива 3).

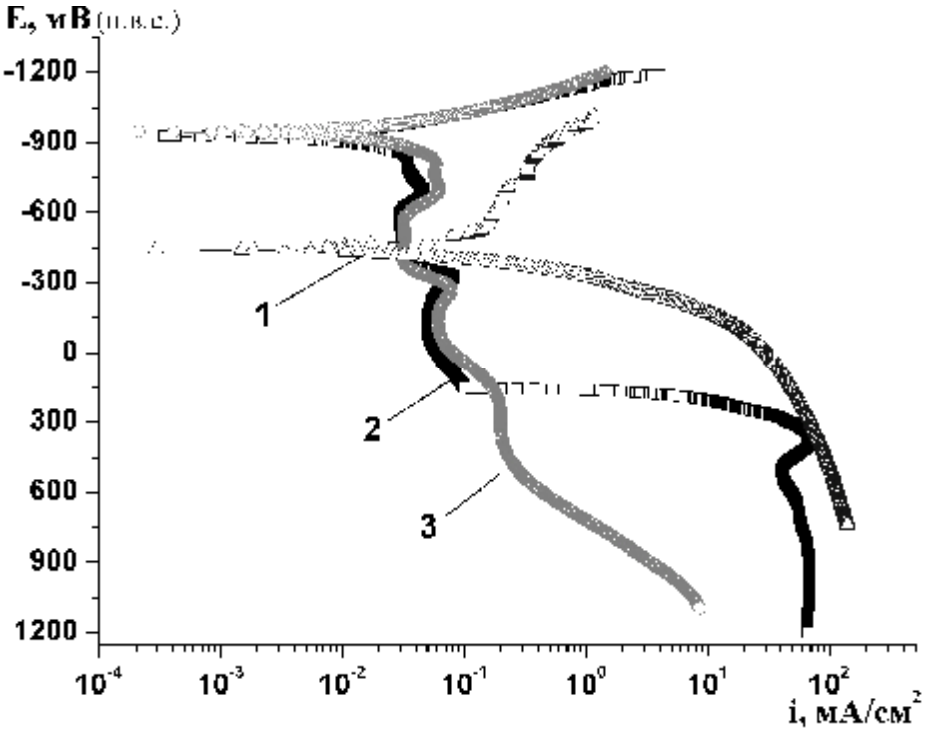


Рис. 1. Поляризаційні криві сталі 20 у водних розчинах: 1 – 3,5 % NaCl; 2 – 0,7 % Na_2S + 3,5 % NaCl; 3 – 0,7 % Na_2S

Додавання до сульфідного розчину NaCl не змінює швидкості корозії та характеру анодних процесів ($i_{кор}$ = 0,032 мА/см^2, $E_{кор}$ = –440 мВ) за потенціалів E<170 мВ, тобто Cl^- помітно не впливає на пасивацію.

За E ≥ 170 мВ спостерігається різке зростання струму поляризації, яке відсутнє в розчині натрію сульфіду (рис. 1, крива 2). В області потенціалів корозії в обох сульфід-вмісних розчинах на поверхні утворюються виразки (d ≈ 50 – 100 мкм) (рис. 2 а). Згідно термодинамічних розрахунків [2] тонка

пасивна плівка може складатися з γ-FeOOH та FeS. За потенціалу –320 ± 20 мВ (пік на анодній поляризаційній кривій) поверхня вкрита темною плівкою з набагато меншими від попередніх локальними осередками розчинення (d ≈ 25 – 50 мкм) (рис. 2б).

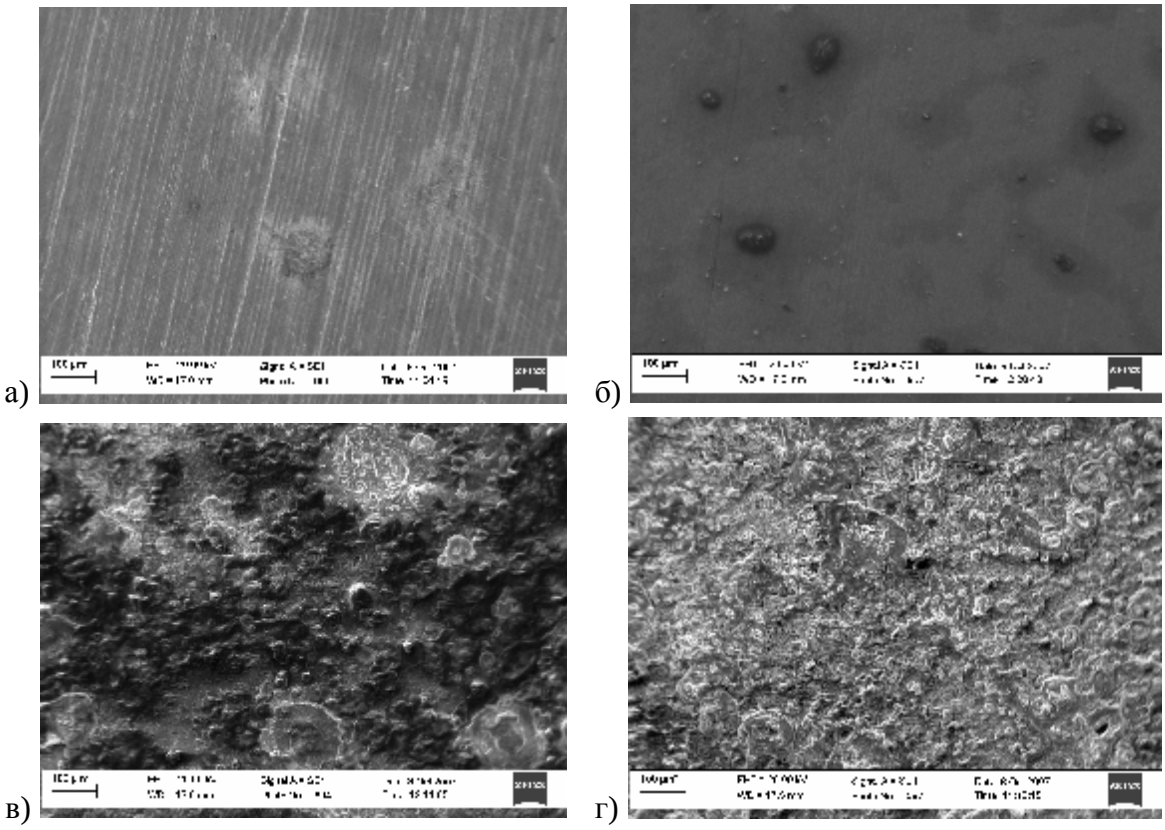


Рис. 2. Мікроструктура сталі 20 після анодного розчинення в 0,7%Na_2S+3,5%NaCl за потенціалів: а) –440 мВ; б) –320 мВ; в) –85 мВ; г) –170 мВ.

Захисні властивості плівки знижуються внаслідок можливого електрохімічного розкладу FeS на магнетит та елементарну сірку. Локальний

хіманаліз показав наявність сірки на поверхні, причому із зростанням потенціалу анодної поляризації її процентний вміст збільшується. За потенціалу –85 ± 20 мВ швидкість анодного процесу зменшується, внаслідок можливого утворення та збільшення товщини плівки γ-FeOOH, як результат розкладу FeS (рис. 2в). За цих потенціалів швидкість анодного розчинення і вплив Cl^- більші, ніж за потенціалу корозії, що приводить до нерівномірного розчинення поверхні. За потенціалу E ≥ 170 мВ продукти реакції втрачають адгезію з поверхнею металу і їх захисна функція нівелюється, тому різко зростає швидкість анодного розчинення та подальшого утворення пітингів (рис. 2 г).

Мікроелектрохімічні вимірювання показали, що різниця локальних потенціалів на окремих ділянках вихідної поверхні сталі 20 завдовжки 8…10 мм
становить ΔE ≈ 10…80 мВ (рис. 3).

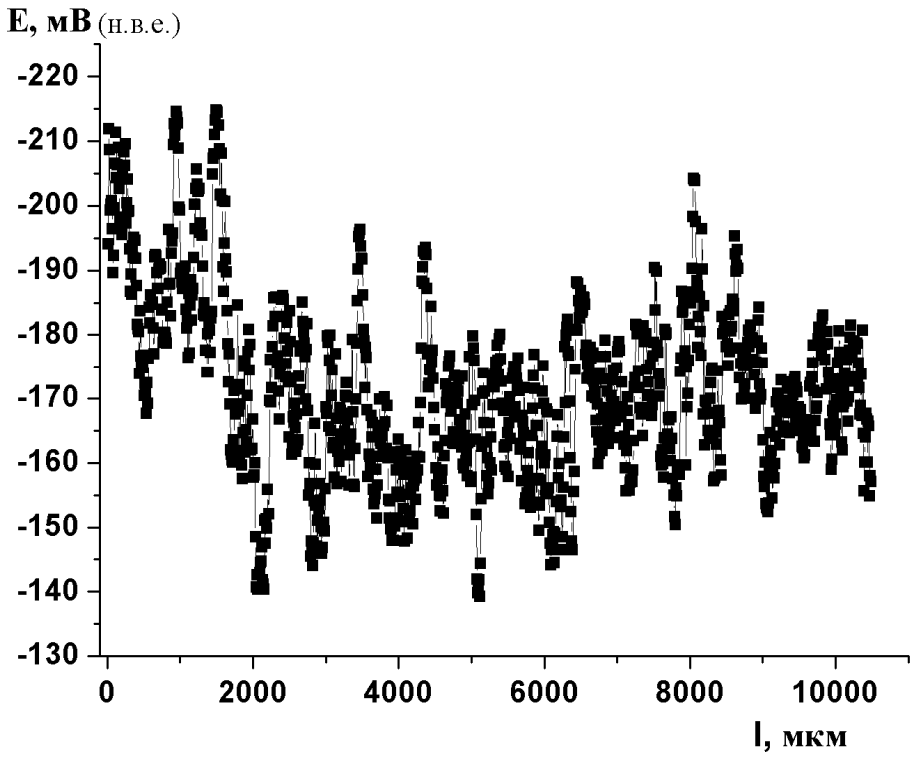


Рис. 3. Розподіл потенціалів по поверхні сталі 20

При розчиненні за потенціалів корозії у розчинах 3,5 % NaCl та 0,7 % Na_2S + 3,5 % NaCl різниця локальних потенціалів поверхні зростає і практично не відрізняється: ΔE = 15…155 мВ.

У розчині 0,7 % Na_2S: ΔE = 10…70мВ.

Після анодного розчинення у розчинах 0,7 % Na_2S та 0,7 % Na_2S + 3,5 % NaCl за потенціалу –320 мВ ΔE дещо зменшується і становить 10…55 мВ.

За анодної поляризації при E ≥ 170 мВ у розчинах 0,7 % Na_2S та 3,5 % NaCl ΔE = 5…65 мВ, а у розчині 0,7 % Na_2S + 3,5 % NaCl електрохімічна гетерогенність зростає до ΔE= 20…195 мВ (таблиця) внаслідок більшої шерхатості поверхні і наявності пітингів.

Таблиця

Локальні потенціали поверхні сталі 20 після витримки
у хлоридно-сульфідних середовищах

	$\Delta E_{пов}$ за різних потенціалів поляризації

Корозійне середовище	E_{CT}	–320	–85	170
NaCl	40 – 155	–	–	5 – 40
NaCl + Na_2S	15 – 150	20 – 55	10 – 42	20 – 195
Na_2S	10 – 70	10 – 40	–	15 – 65

Висновки.

Таким чином додавання хлоридів до розчину сульфідів практично не змінює характеру анодних і катодних поляризаційних кривих за потенціалів E < 170 мВ.

Однак за E ≥ 170 мВ хлориди сприяють зростанню швидкості корозії та збільшенню мікроелектрохімічної гетерогенності до ΔE = 20…195 мВ, це пов'язано з утворенням пітингів та продуктів реакції, що мають низьку адгезію до металу.

Список литератури: **1.** *Подобаев Н. И.* О причинах локализации коррозии стали в хлоридно-сульфидных растворах / *Н. И. Подобаев, О. Г. Варинов, М. Д. Гетманский* // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 362 – 367. **2.** *Беляев В. П.* Влияние сульфид-ионов на пассивность железа в щелочных растворах / *В. П. Беляев, В. И. Артемьев, А. М. Сухотин* // Защита металлов. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 403 – 409.

Надійшла до редколегії 14.05.09

УДК 620.197.2

Ю.Є. СКНАР, канд. техн. наук, ДВУЗ УДХТУ

ФОРМУВАННЯ КОНВЕРСІЙНОГО ПОКРИТТЯ НА ЦИНКУ ІЗ РОЗЧИНІВ ТАНІНУ У ПРИСУТНОСТІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ

Досліджено формування конверсійного покриття на цинку із розчинів таніну у присутності водорозчинних полімерів. Встановлено, що вплив полімерів на утворення конверсійної плівки обумовлений їх флокулюючою дією на дисперсію сполуки таніну з цинком у приелектродному шарі.

The formation of conversional coating on zinc from tannin solution in presence of water soluble polymers was investigated. It is obtained that influence of polymers on formation of conversional coating depend on their flocculation of dispersion tannin with zinc compound in near electrode layer.

Обробка оцинкованої поверхні в конвертуючих розчинах є важливою стадією гальванічного виробництва. Конверсійна плівка підвищує корозійну стійкість цинку і тривалий час зберігає декоративний вигляд виробів.

Можливою альтернативою високотоксичним конвертуючим розчинам на основі сполук шестивалентного хрому, серед інших, є розчини таніну [1, 2]. Рослинне походження, доступність, екологічна безпечність таніну у поєднанні із задовільними захисними властивостями конверсійних покриттів, одержуваних при його використанні, обумовили концентрацію зусиль з розробки пасивуючих розчинів на основі таніну.

Мета даної роботи полягала у встановленні закономірностей формування конверсійного покриття на цинку із розчинів таніну у присутності полімерів з різними функціональними групами: аніонний полімер – полікарбонова кислота (“Акремон”), катіонний полімер – продукт сополімерізації диметилдіалиламонійхлориду і SO_2 (поліДМДААХ), неіоногенні полімери – поліакриламід (ПАА) і полівініловий спирт (ПВС).

Оптичні властивості золю сполуки таніну з цинком досліджувалися турбідиметричним методом за допомогою фотоколориметра КФК-2-УХЛ4.2. Визначення швидкості утворення конверсійних покриттів проводилось з використанням електролітично оцинкованих зразків, оброблених у конвертуючому розчині. Площа зразків 50 см^2. Товщина цинкового покриття 10 мкм. Час експозиції зразка у конвертуючому розчині – 7 хвилин. Швидкість утворення покриття розраховувалась за формулою:

$$V = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot s},$$

де m – маса покриття, г; t – час формування покриття, хв; s – площа зразка,м^2.

При конверсійній обробці частина іонів цинку не приймає участі у формуванні конверсійного покриття, а переходе у об’єм розчину. Однак, оскільки мольна маса таніну більша мольної маси цинку більш ніж на порядок, приймається припущення, що приріст маси, обробленого у розчині таніну зразка, головним чином відповідає масі таніну у покритті і зменшення маси цинку в результаті часткового переходу іонів цинку у розчин можна не враховувати.

Формування конверсійного покриття на цинку у розчинах таніну відбувається внаслідок утворення, подальшого укрупнення та осадження на пове-

рхні зразку фазових частинок важкорозчинних сполук цинку з таніном та гідроксиду цинку. Введення у розчин таніну водорозчинних полімерів, які можуть впливати на стабільніть дисперсної системи в приелектродному шарі, змінює умови фазоутворення конверсійного покриття.

Як видно з рис. 1, дія полімерних добавок до конвертуючого розчину на швидкість утворення конверсійного покриття неоднакова.

Підвищення концентрації “Акремону” призводить до збільшення швидкості формування конверсійного покриття (рис. 1, крива 1).

Вплив же ПАА – зворотний (рис. 1, крива 4).

При збільшенні концентрації поліДМДААХ і полівінілового спирту (ПВС) кінетика утворення конверсійної плівки змінюється мало (рис. 1, криві 2 і 3).

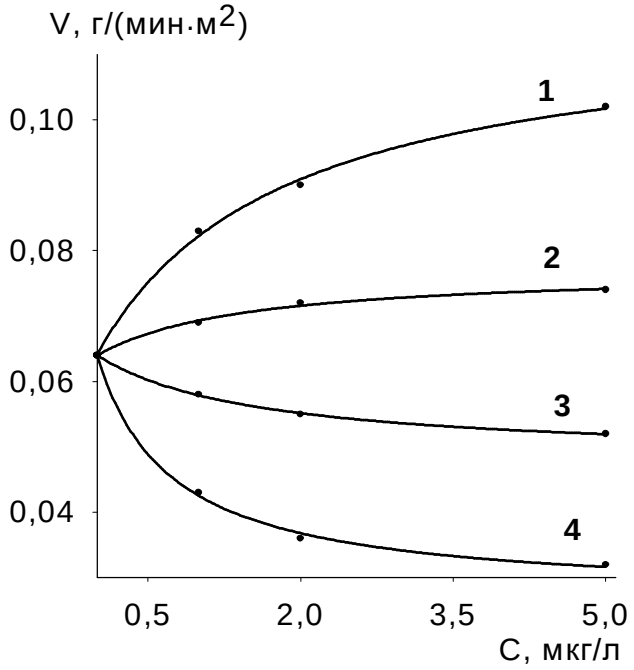


Рис. 1. Залежність швидкості утворення конверсійного покриття на цинку в розчині таніну (2 г/л) від концентрації:
1 – “Акремон” ; 2 – поліДМДААХ; 3 – ПВС; 4 – ПАА; pH 4; T = 298 K;
час формування конверсійного покриття 7 хвилин

Вплив полімерів на процес конверсійної обробки цинку, ймовірно, визначається здатністю змінювати стійкість дисперсії сполуки таніну з цинком у приелектродному шарі, на що вказують дані, які одержані при визначені оптичної густини золю сполуки таніну з цинком у присутності полімерів. Оптична густина (виміряна при λ = 540 нм) при введені полімерів у розчин 5

ммоль/л іонів цинку і 1 ммоль/л таніну при pH 5.3 (рис. 2, криві 2, 3, 4, 5) збільшується у порівнянні із оптичною густиною розчину без полімерних добавок (рис. 2, крива 1). Найбільше значення оптичної густини відповідає розчину з ПВС (рис. 2, крива 3), найменше – “Акремону” (рис. 2, крива 2).

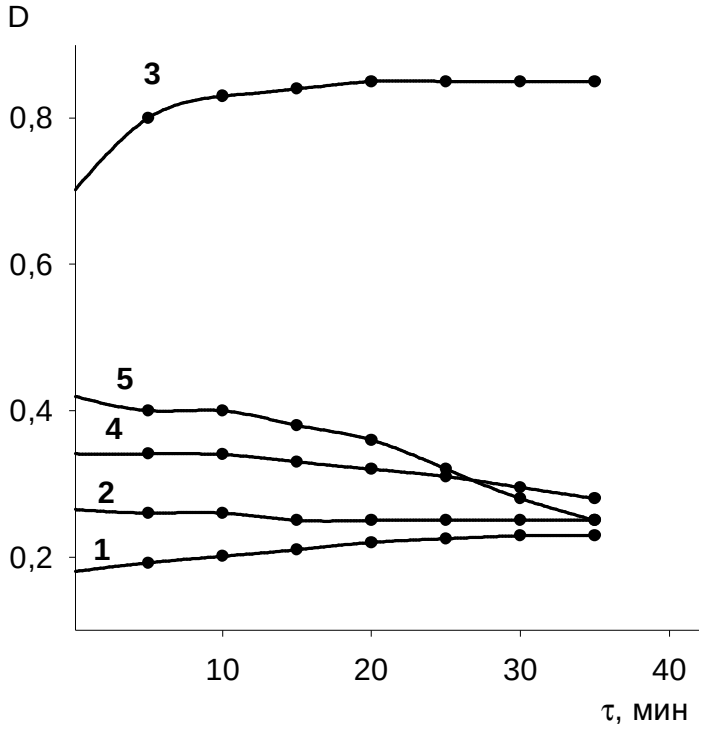


Рис. 2. Залежність оптичної густини золю сполуки таніну з цинком від часу експозиції на повітрі у присутності 1 мкг/л:
2 – “Акремону”; 3 – ПВС; 4 – ПАА; 5 – поліДМДААХ та без добавок (1);
pH 4; T = 298 K

Для оптичної густини золю справедливе рівняння [3]:

$$D = k \cdot \nu \cdot v^2,$$

де k – деяка константа, ν – частинкова концентрація дисперсної системи, v – об’єм частинок золю.

Оскільки збільшення оптичної густини свідчить про укрупнення частинок (збільшується значення v), очевидно, що досліджувані полімери призводять до флокуляції дисперсії. Ймовірно тут має місце адсорбційна флокуляція, тобто агрегація в результаті адсорбції окремих сегментів ланцюгу полімерів на різних частинках дисперсної фази.

При збільшенні концентрації полімерів до 5 мкг/л, оптична густина розчинів з “Акремоном”, ПАА и поліДМДААХ практично не змінюється

(рис. 3, криві 1, 3, 4), а у випадку ПВС спостерігається збільшення оптичної густини (рис. 3, крива 2).

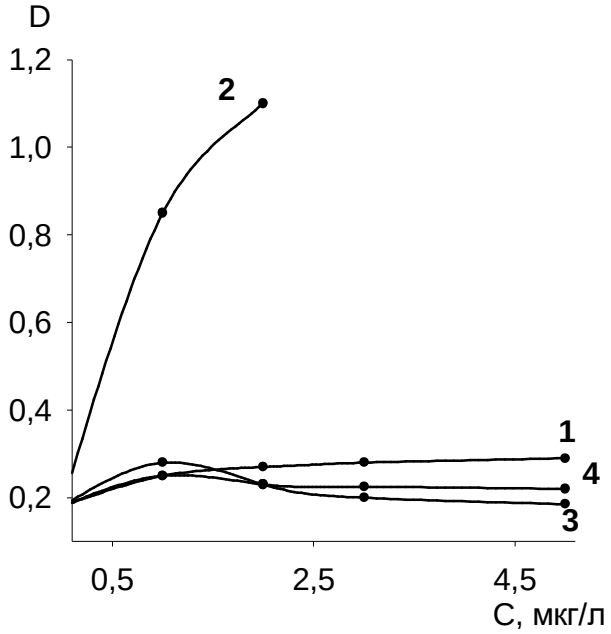


Рис. 3. Залежність оптичної густини золю сполуки таніну з цинком від концентрації: 1– “Акремону”; 2 – ПВС; 3 – ПАА; 4 – поліДМДААХ рН4; Т=298 К. Час експозиції на повітрі 35 хв

Ймовірно, флокулююча здатність ПВС у досліджуваному діапазоні концентрацій переважає здатність інших полімерів брати участь у агрегації дисперсії сполуки таніну з цинком.

Список літератури: **1.** Пат. 5711996 США, МКИ В 05 D 003. Aqueous coating compositions and coated metal surfaces / *Claffey.*; Man-Gill Chemical Company. – № 535753; заявл. 28.09.95; опубл. 27.12.98; НКИ 427/388.4 – 10 с.; **2.** *Скнар Ю. Е.* Танатные конверсионные покрытия цинковой поверхности / *Ю. Е. Скнар, Ф. И. Данилов* // Вопросы химии и химической технологии. – 2002. – № 1. – С. 99 – 102.; **3**. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / *Фролов Ю. Г.* – М. : Химия, 1988. – 464 с.

Надійшла до редколегії 05.05.09

УДК 621.357.12

А.А. СМИРНОВ, ***ХАССАН МУССА ДИАБ***,
Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина;

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ «АКТИВНОГО ХЛОРА»

Досліджено електрохімічний синтез водного розчину NaClO з концентрацією 80...120 г/дм^3. Розглянуто можливість застосування мембранних технологій для одержання концентрованих розчинів “активного хлору”. Запропоновано конструкцію електролізера, яка запобігає відновленню NaClO на катоді. Визначена концентрація хлориду натрію при робочій густині струму. Визначені технологічні показники електрохімічного синтезу.

The electrochemical synthesis of solution NaClO with concentration 800...120 г/дм^3 has been researched. The application possibility membrane technology for reception of the concentrated solutions of «active chlorine» is considered. The design cell has been offered. It allows preventing recovery NaClO on the cathode is offered. Concentration of chloride of sodium is defined at working density of a current. Technological parameters of an electrochemical synthesis are established.

Постановка задачи. Острота экологических проблем дезинфекции и дезодорирования воды в Украине диктует необходимость тщательного анализа ситуации и поиска путей ее решения. В настоящее время констатировано загрязнение поверхностных водоемов и водоисточников стоками более чем 2350 объектов (из них 40 % без очистки или с очисткой, не отвечающей санитарно-гигиеническим требованиям) [1].

В связи с этим акцентировано внимание на модернизации существующих сооружений очистки хозяйственно-бытовых и промышленных сточных вод с внедрением эффективных современных технологий на основе проведения экспертной оценки научного, технического, технологического и санитарно-гигиенического уровня разработок в области очистки сточных вод. На решение этих проблем направлена общегосударственная программа «Питьевая вода Украины» [2], главная цель которой – улучшить обеспеченность населения Украины питьевой водой нормативного качества в пределах научно обоснованных нормативов питьевого водоснабжения и улучшения на этой основе состояния здоровья людей. Одним из заданий является разработка со-

временных технологий очистки и кондиционирования поверхностных вод с учетом новых нормативных требований к качеству воды [3].

В этом аспекте пристальное внимание в настоящее время уделяется дезинфектантам – продуктам электрохимической активации воды, то есть электрохимически активированным растворам. Обеззараживание с применением электрохимических технологий, в сравнении с другими методами, обладает рядом преимуществ, в частности, возможностью получать электрохимически активированные растворы непосредственно на станции водоподготовки, из обычной воды, то есть без использования исходных агрессивных и токсичных реагентов.

Диоксид хлора как обеззараживающее средство в водоподготовке привлек особое внимание ученых в 70-е годы после того, как было установлено, что использование хлора в технологических схемах водоподготовки приводит к дополнительному загрязнению воды токсическими хлорорганическими соединениями, которые имеют канцерогенное и мутагенное действие. Использование гипохлорита, диоксида хлора – достаточно известный и распространенный способ обеззараживания питьевой воды, а также обезвреживания и дезодорирования сточной воды, который объясняется их существенными преимуществами в сравнении с традиционным хлорированием, а именно, большей биоцидной эффективностью и отсутствием образования хлорорганических соединений.

Теоретические основы процесса. Наиболее часто при обработке воды используют три основных метода получения диоксида хлора:

1. Взаимодействие хлорита натрия с соляной кислотой:

$$5NaClO_2 + 4HCl \rightarrow 4ClO_2 + 5NaCl + 2H_2O$$

2. Взаимодействие хлорита натрия с молекулярным хлором, (гипохлоритом натрия, хлорноватистой кислотой) Реакция проводится путем введения газообразного хлора в раствор хлорита натрия в условиях вакуума:

$$2NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$$

3. Взаимодействие хлората натрия с серной кислотой и перекисью водорода:

$$2NaClO_3 + H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2O_2 + Na_2SO_4$$

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал диоксида хлора в кислой среде – 1,51 В. В зависимости от природы восстановителя диоксид хлора может восстанавливаться до хлорит- (ClO_2^-) и хлорид- (Cl^-) ионов. В водных реакциях могут протекать следующие полуреакции восстановления диоксида хлора с соответствующими E^0:

$$ClO_2 + e^- = ClO_2^-,\ E^0 = 0{,}95\ В$$

$$ClO_2^- + 4e^- + 2H_2O = Cl^- + 4OH^-,\ E^0 = 0{,}78\ В$$

$$ClO_2 + 5e^- + 4H^+ = Cl^- + 2H_2O,\ E^0 = 1{,}51\ В$$

В существующих на сегодняшний день технологических схемах используют бездиафрагменный метод электролиза, преимуществами которого является простота конструкции и низкие расходы на ее эксплуатацию. Недостатком – максимальное содержание «активного хлора» не превышает 12 – 14 г/дм^3. Повышение концентрации гипохлорита натрия в бездиафрагменном электролизере невозможно из-за его катодного восстановления. Поэтому для получения концентрированных растворов «активного хлора» была выбрана ячейка с разделением анодного та катодного пространства специальными перегородками (диафрагмой, мембраной).

Для получения концентрированных растворов «активного хлора» большие перспективы имеет электрохимический метод в сочетании с мембранными технологиями. В последние годы широкое распространение в промышленности получил мембранный метод электролиза водных растворов хлоридов щелочных металлов. В мембранных электролизерах для разделения анодных и катодных продуктов применяются перфторированные катионообменные мембраны МФ-4СК (Российская Федерация), «Нафион» (США), «Флемион» (Япония) и др.

Конструкция электролизера. Нами были проведены поисковые исследования по использованию мембранного хлорного электролиза для получения концентрированных растворов «активного хлора».

Конструкции мембранных электролизеров обладают рядом особенностей, которые вытекают из свойств применяемой ионообменной мембраны. Поверхности электродов, применяемых в мембранных электролизерах, представляют собой плоскость, ограниченную габаритами мембраны. Поэтому электролитические ячейки через ограниченность габаритных размеров рассчитываются на невысокие нагрузки, например, не выше 30 кА. При этом

лимитирующим фактором является плотность тока, которая пока не превышает 4,0 кА/м^2. Так, электролизные агрегаты обычно комплектуются из ряда электролитических ячеек по фильтр-прессному принципу. Изменяя число таких ячеек, можно варьировать мощность агрегата в целом. В монополярном исполнении агрегаты комплектуются обычно на суммарную нагрузку 50 – 150 кА.

Преимуществом мембранных электролизеров является также возможность получения более чистого по содержанию хлорида натрия католита, чем в электролизерах диафрагменного типа. Что позитивно влияет на стойкость получаемых растворов «активного хлора». Преимуществом мембранных электролизеров является то, что они менее чувствительны к колебаниям электрической нагрузки и к полному отключению по току. В них значительно ниже вероятность взрывов газовых сред.

Однако мембранные электролизеры более сложны в эксплуатации и требуют повышенного внимания на всех стадиях работы с ними. А также, применяемый рассол должен быть более высокого качества и должна обеспечиваться его интенсивная циркуляция.

Электролизер состоит из анодной и катодной камер, разделенных одна от другой диафрагмой или мембраной. В электролизной части аппарата вертикально расположены анодная и катодная пластины. Пространство катодной и анодной камер ограничено анодом, катодом и резиновыми прокладками. Над анодной и катодной камерами расположен реактор, в который из анодной камеры поступает газообразный хлор, а из катодной водород и раствор щелочи. Из других сторон анода и катода расположены охлаждающие камеры. Они обеспечивают отвод тепла, которое образовалось во время электролиза, и оказывают содействие охлаждению гипохлорита натрия, который образовался в реакторе. В качестве анода применяли ОРТА, а катода титан.

Результаты работы мембранных электролизеров прямо и жестко связаны с состоянием и качеством мембраны, что является непроницаемой перегородкой в электролизной ячейке. Наличие каких-нибудь разрывов и микроотверстий в мембране, неравномерность в селективности по поверхности сводят на нет результаты работы электролизеров – загрязняется католит, ухудшается выход по току, растет напряжение.

Результаты исследования и их обсуждение. Разработана конструкция генератора раствора «активного хлора», которая совмещает мембранный электролизер и реактор образования «активного хлора» в одном корпусе.

Экспериментально были получены растворы гипохлорита натрия с концентрацией 80 – 120 г·дм$^{-3}$. Выход по току при этом превышал 85 %.

Электролиз вели при плотности тока 1000 А/м^2. Зависимость плотности тока находится в прямой зависимости с концентрацией NaCl. То есть с увеличением концентрации хлорида натрия в электролите увеличиваются и рабочие плотности тока. Однако повышение концентрации NaCl больше чем 180 г/дм^3 не приводит к дальнейшему росту выхода по току и значительному увеличению рабочей плотности тока. Поэтому увеличение концентрации, а соответственно и затрат NaCl на единицу целевого продукта неоправданно, в том числе и с экономической точки зрения.

Выводы. Мембранные электролизеры, как и весь процесс электролиза с применением ионообменных мембран является новым и недавно стал внедряться в промышленность. По мере более широкого освоения и накопления опыта несомненно появится возможность его усовершенствования, которое усилит преимущества мембранной технологии и сведет к минимуму присущие ей недостатки. Это, прежде всего, относится к свойствам и качеству ионообменных мембран. Кроме того, в полной мере должны быть использованы возможности дальнейшего снижения стоимости установок мембранного электролиза и сокращение удельных капиталовложений. В дальнейшем могут быть снижены и удельные энергозатраты.

Список литературы: **1.** *Петренко Н. Ф.* К обосновыванию применения диоксида хлора для обеззараживания бытовых сточных вод / *Н. Ф. Петренко, А. В. Мокиенко* // Довкілля та здоров'я. – 2004. – № 1. – С. 14 – 17. **2.** Закон України "Про загальнодержавну програму "Питна вода України" на 2006 – 2020 рр." № 2455-IV від 03.03.2005 // Відомості ВРУ № 15; 15.04.2005. – Офіц. Вид. – К.: Парлам. вид-во, 2005. Ст. 243. – С. 644 – 661. **3.** Закон України "Про питну воду та питне водопостачання" № 2918-III від 10.01.2002 // Відомості ВРУ № 16; 19.04.2002. – Офіц. Вид. – К.: Парлам. вид-во, 2002. Ст. 112. – С. 410 – 425. **4.** *Смирнов О. О.* Удосконалення електрохімічного способу одержання водних розчинів NaClO / *О. О. Смирнов, Г. Г. Тульський* // Вісник НТУ "ХПІ". – 2008. – № 10. – С. 163 – 167. **5.** *Горбачов А. К.* Технічна електрохімія. Ч. І. Електрохімічні виробництва хімічних продуктів: підручник / Анатолій Кузьмич Горбачов. – Харьков : Прапор, 2002. – 254 с. **6.** *Мазанко А. Ф.* Промышленный мембранный електроліз / *Мазанко А. Ф., Камарьян Г. М., Ромашин О. П.* – М. : Химия, 1989. – 236 с.

Надійшла до редколегії 14.05.09

УДК 544.65

Т.В. ФІЛІПЧУК, Я.Ю. ТЕВТУЛЬ, док. хім. наук,
ЧНУ ім. Ю. Федьковича

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ГРАФІТУ

Досліджено интеркаляцію гідросульфатів-іонів у модифіковані платино-графітові електроди з водяних розчинів сульфатної кислоти з концентрацією 5 моль/л. Визначені параметри процесів интеркаляція – деинтеркаляція.

Intercalation of hydrosulphate-ions in the modified electrodes of platino-graphites from water solutions of sulfate acid of concentration 5 mol/liter was studied. The parameters of processes of intercalation – deintercalation was found out.

Створення нових електродних матеріалів на основі графіту, вивчення їх характеристик та впровадження в технологічний процес – актуальна проблема сьогодення. Відомі модифіковані карбонові електроди розроблені для використання у багатьох галузях промисловості.

Вивченню інтеркаляції іонів у графітову структуру присвячено низку робіт [1 – 8]. Описано [4] застосування електроду з 80 % вмістом природного графіту та 20 % поліпропілену. Ведуться дослідження у напрямку створення інтеркальованих графітових електродів у вигляді суспензій [5]. Однак, наявність широкого кола карбонових матриць, різноманітних можливостей їх інтеркаляції, створює передумови для розробки нових модифікованих графітових матеріалів.

Мета роботи – визначення електрохімічних параметрів процесів інтеркаляції та деінтеркаляції у розчині сульфатної кислоти з використанням електроду на основі графіту. Для досягнення мети використано метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА).

Робочим слугував розроблений нами електрод: порошкоподібний графіт тигельний нанесено на пористу платину методом натирання. Електрод порівняння – хлорсрібний. Концентрація розчину сульфатної кислоти – 5 моль/л. Вольтамперні дослідження проводили з допомогою потенціостату ПИ-50-1.1, програматора ПР-8 та двохкоординатного реєструючого пристрою ЛКД-4.

Циклічні вольтамперні криві (ЦВАК) записували, змінюючи анодну поляризацію в межах від 0 до + 1200 мВ [9] зі швидкістю розгортки потенціалу – $5\cdot10^{-3} \div 5\cdot10^{-2}$ В/с. На катодній гілці ЦВАК потенціал робочого електроду змінювали від +1200 до 0 мВ з такою ж швидкістю розгортки як і на анодній ділянці.

Отримано ЦВАК і визначено потенціал початку інтеркаляції $\varphi_{поч(А)}$ та деінтеркаляції $\varphi_{поч(К)}$, потенціали піків для катодного $\varphi_{макс(К)}$ та анодного $\varphi_{макс(А)}$ процесів, величини струму максимумів інтеркаляції $I_{макс(А)}$ та деінтеркаляції $I_{макс(К)}$. Проаналізовано залежність цих параметрів від кількості нанесеного графіту.

Робочий електрод виготовляли так: проводили платинування платинового електроду протягом 1 години, порошковий графіт тигельний втирали в пористу платину.

Попередньо проведено вольтамперні дослідження з електродом, покритим пористою платиною без графіту. Не виявили будь-якої залежності величини струму від потенціалу робочого електроду. Після нанесення графітового порошку одержали типові ЦВАК (рис. 1).

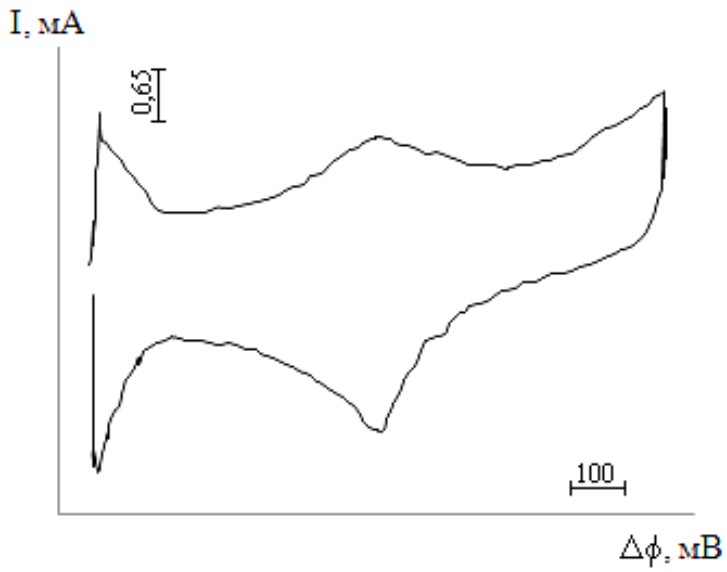


Рис. 1. Циклічна вольтамперна крива для процесів інтеркаляції та деінтеркаляції на платино-графітовому електроді у 5 М розчині сульфатної кислоти. $S_{розг} = 5\cdot10^{-2}$ В/с

Встановлено, що збільшення вмісту графіту не впливає на потенціал початку інтеркаляції та потенціали максимумів інтеркаляції і деінтеркаляції, але суттєво впливає на потенціал початку деінтеркаляції та величину струму деінтеркаляції. Вона зростає зі збільшенням кількості графіту. Порівнюючи

піки на ЦВАК, виявлено майже в два рази більшу величину струму катодної ділянки, порівняно з анодною.

Виявлено, що зі збільшенням кількості циклів “інтеркаляція-деінтеркаляція” різниця потенціалів початку та максимуму струму деінтеркаляції збільшується (рис. 2). Величина струму піку анодного процесу практично не залежить від кількості циклів. Для катодного процесу спостерігається незначне збільшення величини струму максимуму.

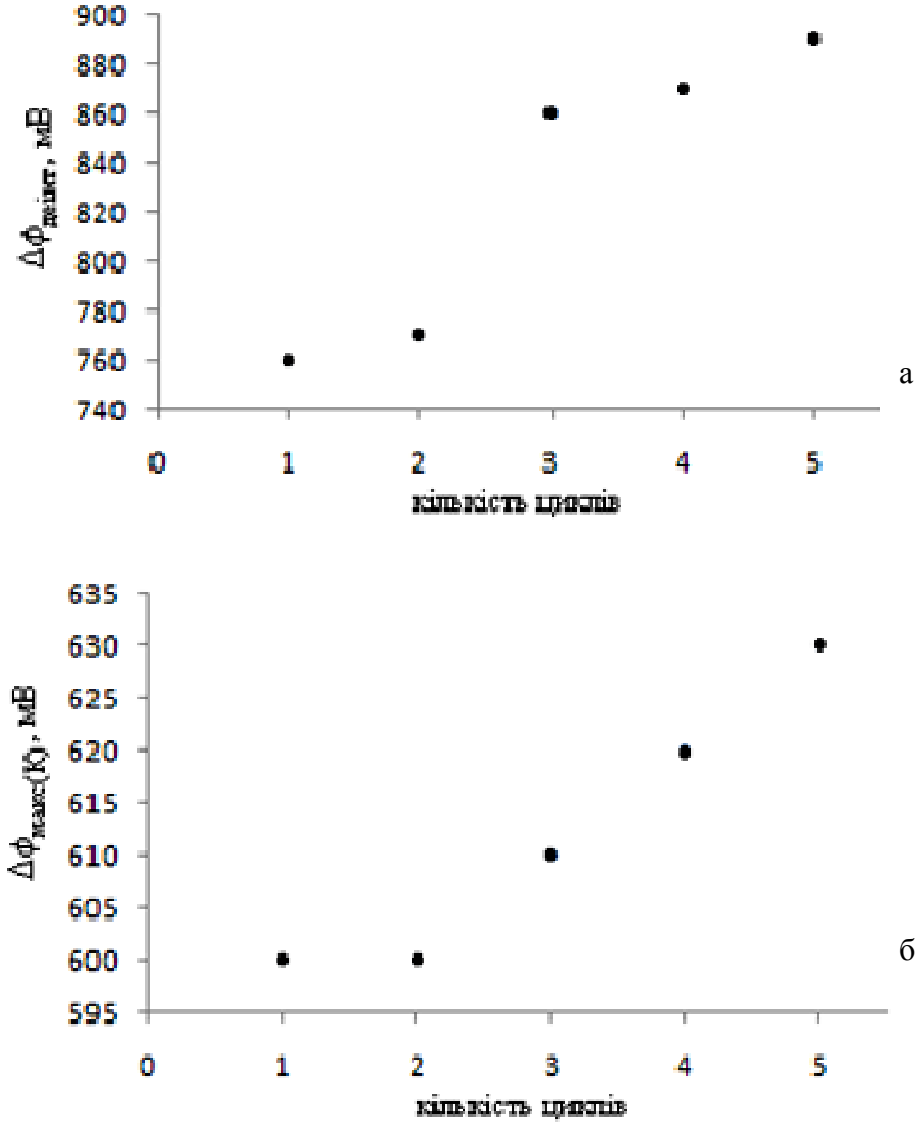


Рис. 2. Залежність зміни потенціалів початку деінтеркаляції (а) та максимуму струму деінтеркаляції (б) від кількості циклів “інтеркаляція-деінтеркаляція”

Форма ЦВАК залежить від швидкості розгортки потенціалу. Особливо це стосується анодної ділянки кривої. Чіткий максимум інтеркаляції отримали для швидкостей розгортки потенціалу $2\cdot10^{-2}$ та $5\cdot10^{-2}$ В/с. Катодний пік чітко виражений для $S_{розг} = 5\cdot10^{-3} \div 5\cdot10^{-2}$ В/с. Потенціали початку і максимумів інтеркаляції та деінтеркаляції не залежать від швидкості розгортки потенціалу.

Враховуючи наявну в літературі інформацію [10, 11], вважаємо, що відбувається впровадження гідросульфат-іона в прошаркову графітову структуру. У 5 М розчині сульфатної кислоти переважають HSO_4^- (70 % від загальної кількості іонів).

Електрохімічну інтеркаляцію гідросульфат-іонів у графіт в сульфатній кислоті описують рівнянням:

$$24nC + 3H_2SO_4 \rightarrow C_{24n}^{+}HSO_4^{-}2H_2SO_4 + H^+ + e^-.$$

Молекули кислоти, що входять до складу інтеркалату, співвпроваджуються за наявності водневих зв'язків. У розведених розчинах сульфатної кислоти співвпроваджуватися можуть також і молекули води.

Порівняно потенціали початку та максимуму струму інтеркаляції та деінтеркаляції в тверді електроди з графіту тигельного [9] для 5 М розчину сульфатної кислоти та відповідні потенціали з використанням платинографітового електроду. Значення $\varphi_{поч(А)}$, $\varphi_{поч(К)}$, $\varphi_{макс(А)}$, $\varphi_{макс(К)}$ не залежать від типу електроду. Форми ЦВАК за однакових умов подібні.

Висновки. Встановлено, що збільшення вмісту графіту на модифікованому платиновому електроді не впливає на потенціал початку інтеркаляції та потенціали максимумів інтеркаляції та деінтеркаляції, але суттєво впливає на потенціал початку деінтеркаляції та величину струму деінтеркаляції.

Виявлено, що зі збільшенням кількості циклів "інтеркаляція-деінтеркаляція" різниця потенціалів початку та максимуму деінтеркаляції збільшується.

Значення потенціалів початку та максимуму струму інтеркаляції та деінтеркаляції для твердого графіту тигельного і модифікованого платинографітового електроду збігаються.

Список літератури: **1.** *Ионов С. Г.* Аллотропные модификации углерода / *С. Г. Ионов, В. А. Налимова* // Энциклопедия. – М. : Изд. дом Магистр-пресс., 2000. – Т. 6: Общая химия. – С. 202 – 208. **2.** *Rudorff W.* Uber Graphitsalze / *W. Rudorff, U. Hofmann* // Z. Anorg. Chem. – 1938. – B. 238, № 1. –

S. 1 – 50. **3.** *Beck F.* Galvanostatic cycling of graphite intercalation electrodes with anions in aqueous acids / *Beck F., Krohn H., Kaiser W.* // J. Appl. Electrochem. – 1982. – V. 12. – № 5. – P. 505 – 515. **4.** *Beck F.* Reversible electrochemical intercalation of anions in graphite electrodes / *F. Beck, H. Krohn* // J. Electrochem. Society. – 1983. – P. 574 – 594. **5.** *Забудьков С. Л.* Катодные и анодные процессы при электрохимическом окислении дисперсного графита в нитратсодержащих электролитах. Автореф. дис. канд. хим. наук / Саратовский государственный технический университет. – Саратов, 2006. – 17 с. **6.** *Шорникова О. Н.* Интеркалирование графита в системах графит – H_2SO_4 – R (R – H_2O, C_2H_5OH, C_2H_5COOH) / *О. Н.Шорникова, Н. Е. Сорокина, Н. В. Максимова, В. В. Авдеев*] // Неорганические материалы. – М. : МАИК „Наука интерпериодика”, 2005. – Т. 41. – № 2. – С. 162 – 169. **7.** *Noel M.* Electrochemistry of graphite intercalation compounds / *M. Noel, R. Santhanam* // Journal of Power Sources. – 1998. – P. 53 – 65. **8.** *Трифонов А. И.* Электрохимический синтез терморасширяющихся соединений графита с серной кислотой: Автореф. дис. канд. тех. наук / Технологический институт СГТУ. – Саратов, 2004. – 21 с. **9.** *Тевтуль Я. Ю.* Електрохімічні параметри інтеркаляції графітових електродів / [*Я. Ю. Тевтуль, Т. В. Філіпчук, Б. І. Марковський, І. В. Синчук*] // УХЖ. – К. : ІЗНХ, 2003. – Т. 69. – № 8. – С. 110 – 113. **10.** *Дядин Ю. А.* Графит и его соединения включения / *Ю. А. Дядин* // Соросовский образовательный журнал. – К.: КЭКЦ, 2000. – Т. 6, № 10. – С. 43 – 49. **11.** *Робинсон Р.* Растворы электролитов / *Р. Робинзон, Р. Стокс*. – М. : Изд. иностранной литературы, 1963. – 451 с.

Надійшла до редколегії 14.05.09

УДК 620. 197. 3

С.В. ФРОЛЕНКОВА, ***М.І. ДОНЧЕНКО***, докт. техн. наук,
О.Г. СРІБНА, канд. техн. наук, ***Р.М. РЕДЬКО***

ГАЛЬМУВАННЯ КОРОЗІЇ СТАЛІ В СЛАБОКИСЛИХ НІТРАТНИХ РОЗЧИНАХ ШЛЯХОМ ХІМІЧНОЇ ПАСИВАЦІЇ

Досліджено електрохімічну поведінку сталі в слабо кислих нітратних розчинах, що містять добавки оксоаніонів. Показано, що методом хімічної пасивації під дією оксоаніонів можна досягти ефективного захисту сталі від корозії. Суміш броматів та молібдатів у нітратних розчинах практично повністю захищає сталь від корозії.

The electrochemical behaviour of mild steel in weak-acid solution with oxoanion additives has been investigated. It was shown, that effective corrosion protection of steel is achieved by chemical passivation under oxoanion’s action. Introduction of bromates and molibdates mix into nitrate solution results in total corrosion protection of steel.

Вступ. Захист сталі від корозії в кислих розчинах можливо реалізувати, використовуючи органічні інгібітори. Але в нітратних розчинах такі інгібітори є нестабільними, що пов'язано із специфікою механізму їхньої захисної дії.

Більш ефективним способом захисту сталі є пасивація, яка дозволяє зменшувати швидкість корозії на декілька порядків. Останнім часом в якості пасиваторів сталі в нейтральних розчинах пропонують використовувати молібдати взамін хромат- та нітрит-іонів, які є екологічно небезпечними і здатні викликати пітинг [1, 2]. В кислих розчинах пасивація сталі молібда-тами є проблематичною із-за їх недостатньої окислювальної здатності [3].

Азотнокислі розчини є найагресивнішими відносно маловуглецевої або малолегованої сталі; в той же час окислювальні властивості NO_3^--іонів у певних умовах можуть сприяти пасивації сталі.

Мета даної роботи – дослідження пасивуючої дії оксоаніонів та можливість їх використання для захисту маловуглецевої сталі від корозії в слабокислих нітратних розчинах.

Методика експерименту. Об'єктом дослідження була корозія сталі марки 08кп в нітратних розчинах без та з добавками оксоаніонів. Кислотність розчинів корегували нітратною кислотою до pH 1 ÷ 2. Поляризаційні криві отримували в потенціодинамічному режимі зі швидкістю розгортки потенціалу 2 мВ/с. Потенціали вимірювали відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння. Включення хімічних елементів в пасивну плівку визначали мікрорентгенівським аналізом за допомогою електронного мікроскопа РЕМ-103.

Результати експериментів та їх обговорення. Реалізація хімічної пасивації сталі в нітратних розчинах ускладнена внаслідок високої швидкості її корозії, яка перебігає з деполяризуючою дією нітрат-іонів.

З іншого боку саме реакція відновлення нітрат-іонів може сприяти виконанню обов'язкової умови самопасивації металів: при введенні додаткових окиснювачів швидкість катодної реакції деполяризації може перевищити анодний критичний струм пасивації сталі.

В роботі [4] було показано, що в слабо мінералізованій воді (pH 7,6 ÷ 8,0) серед оксоаніонів з однаковою мольною концентрацією найсильніші пасивуючі властивості мають оксогалогеніди – бромати, йодати. Саме такі оксоаніони вибрані в даній роботі як можливі пасиватори маловуглецевої сталі в нітратних розчинах.

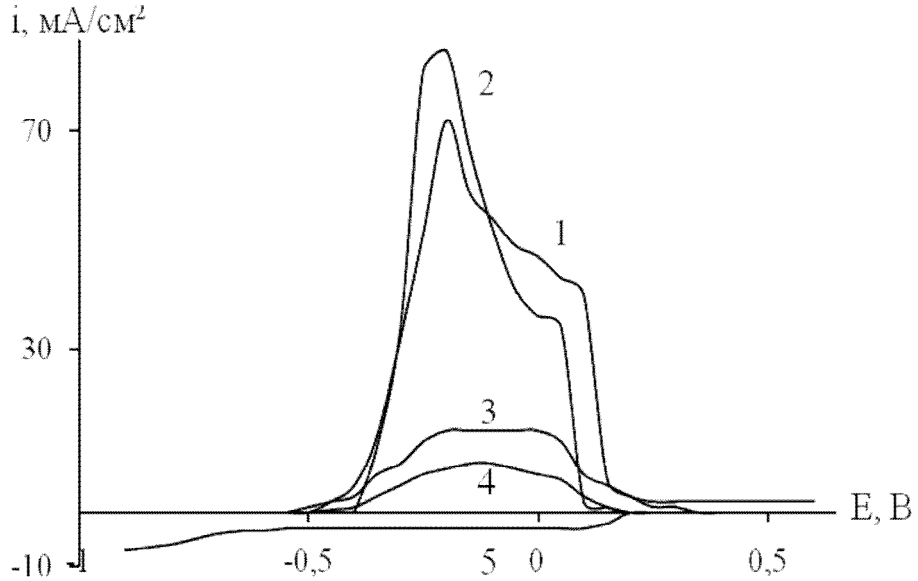
Співставлення стаціонарного потенціалу сталі в розчинах без добавок (Е ≈ –0,5В) з анодною кривою (рис. 1) свідчить про те, що корозія відбувається в активному стані. Анодні струми на поляризаційній кривій (рис. 1) являють собою алгебраїчну суму струмів розчинення сталі і катодного відновлення нітрат-іонів. Вклад катодного процесу, визначений як різниця масових та струмових показників розчинення сталі, досягає 20 ÷ 25 %.

Введення в нітратний розчин добавки бромату калію в концентрації, меншій за певне критичне значення ($C_п$), практично не впливає на потенціал повної пасивації сталі $E_{пп}$, але зменшує струм розчинення сталі в активному стані і критичний струм пасивації $i_{кр}$.

Слід відзначити, що реальне гальмування анодного розчинення сталі, визначене масометричним методом, є помітно меншим, ніж відображене на поляризаційних кривих (рис. 1).

Це пояснюється збільшенням долі катодного процесу за рахунок відновлення бромату, яке було підтверджено катодними поляризаційними кривими на платині.

При підвищенні концентрації бромату до $C_{KBrO3} \geq C_п$, безструмовий потенціал різко зміщується в позитивний бік (рис. 2), сталь самовільно пасивується.



Концентрація $KBrO_3$, г/дм^3: 1,2 – 0; 3 – 0.8; 4 – 1,0 (прямий і зворотний хід); 5 – 4,0

Рис. 1. Анодні поляризаційні криві сталі в розчині 0,5М $NaNO_3$ + HNO_3 до pH 1 (1) та 1,7 (2÷5) з добавкою бромату калію

Область «активного» розчинення на анодних поляризаційних кривих відсутня (рис. 1). Пасивний стан сталі в таких розчинах зберігається і втрата маси зразка відсутня навіть при примусовому зміщенні потенціалу до від'ємних значень. На зворотному ході поляризаційної кривої реєструється катодний струм, який обумовлений протіканням реакції відновлення іонів BrO_3^- [3] та компонентів фону. Аналогічний вплив мають добавки йодатів.

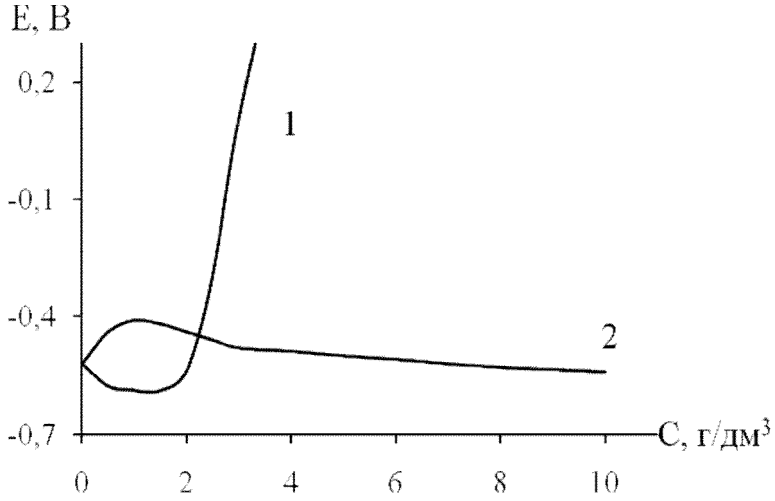


Рис. 2. Вплив концентрації добавок $KBrO_3$ (1) та Na_2MoO_4 (2) на стаціонарний потенціал сталі у розчині 0,5 М $NaNO_3$ при pH 1,3

Як анодна, так і хімічна пасивні плівки не руйнуються і в області позитивних потенціалів аж до потенціалу виділення кисню. Відсутність пробою плівки і пітингоутворення, які можуть виникати під впливом іонів бромату [4], пов’язано в даних розчинах з пасивуючою дією нітрат-іонів.

Таким чином, введення в нітратний розчин добавки бромату калію спричиняє самовільний перехід сталі в пасивний стан без використання зовнішньої поляризації внаслідок зменшення величини $i_{кр}$ та прискорення катодної реакції деполяризації корозійного процесу. Стійкий пасивний стан сталі та відсутність пітингоутворення дають підстави застосовувати бромати як індивідуальну добавку, що здатна забезпечити надійний захист від корозії маловуглецевої сталі у слабо кислих нітратних розчинах. Дійсно, як видно з таблиці, при концентрації бромату $C_{KBrO3} \geq C_п$ ступінь захисту сталі від корозії досягає 99 %. Критична пасивуюча концентрація бромату суттєво залежить від попередньої обробки зразка та від pH розчину. З підкисленням розчину величина $C_п$ збільшується: так, величинам pH 2; 1,7; 1,6; 1,3; 1,0 відповідають $C_п$:1,0; 1,5; 3,0; 5,0; 7,0. Якщо $C_{KBrO3}<C_п$, то добавка стимулює корозію сталі в активному стані як додатковий деполяризатор (таблиця).

Таблиця

Параметри корозії сталі у розчині 0,5М $NaNO_3$ (pH 1,7) з добавками окиснювачів

№ п/п	Концентрація добавки, (г/дм^3)	Тривалість досліду, год	i, мА/см^2	γ	Z, %
1	–	0,083	5,2	–	–
2	–	24	0,123	–	–
3	–	120	$9{,}9\cdot10^{-2}$	–	–
4	$KBrO_3$ 1,0	24	0,291	0,43	–
5	$KBrO_3$ 1,5	24	$2{,}25\cdot10^{-3}$	45,35	97,79
6	$KBrO_3$ 2,0	168	$1{,}34\cdot10^{-3}$	91,93	98,91
7	$KBrO_3$ 4,0	120	$9{,}9\cdot10^{-4}$	100,00	99,00
8	Na_2MoO_4 1,0	0,083	4,6	1,13	11,50
9	Na_2MoO_4 3,0	0,083	1,4	3,71	73,05
10	Na_2MoO_4 10,0	0,083	5,2	1,00	–
11	$KBrO_3$ 3,0 Na_2MoO_4 4,0	120	$2{,}7\cdot10^{-5}$	3666,7	99,97

На відміну від бромату, оксометалати, зокрема молібдати, в деякій мірі проявляють інгібуючу дію навіть в активному стані сталі, що звичайно пов’язують з їхньою адсорбцією. Підвищення концентрації молібдату натрію аж до 40 г/дм^3 (рис. 2) не спричиняє хімічної пасивації сталі.

Масометричні виміри в розчині з добавкою 3 г/дм^3 молібдату при E = const в області активного стану сталі свідчать, що анодний вихід за струмом заліза наближається до 100 %. Тобто молібдат практично не відновлюється сам і гальмує катодне відновлення іонів нітрату. Судячи з анодних поляризаційних кривих (рис. 3), молібдат інгібує також анодний процес та істотно зміщує потенціал повної пасивації в негативний бік, розширюючи інтервал потенціалів пасивного стану сталі.

На зворотному ході анодної кривої спостерігається затримка потенціалу активації сталі ще приблизно на 100 мВ, що свідчить про пасивуючу післядію молібдату. Для оксогалогенідів таке явище не характерне: в присутності бромату прямий та зворотний ходи анодної кривої повністю співпадають, потенціал активації залишається тим же, що і в розчині без добавок. Це свідчить про те, що анодна пасивна плівка на сталі стабільніша у присутності молібдату, ніж бромату, що може бути пов’язано з включенням сполук молібдену в склад пасивної плівки і модифікацією її. Включення молібдену в захисну плівку підтвердили результати мікрорентгенівського

аналізу: виявлено, що пасивна плівка містить до 8 % (вагових) молібдену, тоді як включення брому або йоду майже не відчутне.

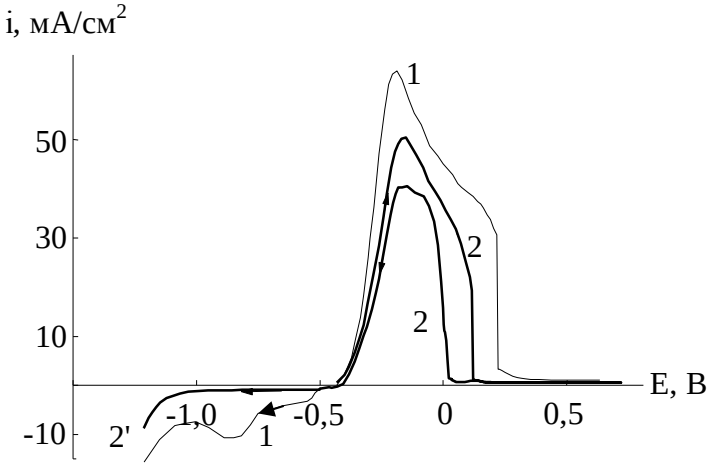


Рис. 3. Прямий(1, 2) та зворотний(1’,2’) хід поляризаційних кривих сталі у 0,5М нітратному розчині без добавок (1,1’) та з добавкою 3 г/дм^3 Na_2MoO_4 (2, 2’) при pH 1,7

Для поєднання пасивуючої та стабілізуючої дії оксоаніонів в нітратні розчини вводили суміші броматів і молібдатів. При цьому проявляється синергізм дії компонентів суміші і корозія сталі практично повністю припиняється (таблиця).

Висновки. Захист сталі від корозії в слабо кислих нітратних розчинах може бути досягнутий методом хімічної пасивації за допомогою оксоаніонів. Роль пасиваторів виконують оксогалогеніди (бромати, йодати), які прискорюють катодну та гальмують анодну спряжені реакції корозійного процесу. Стабілізація пасивних плівок відбувається під дією оксометалатів, зокрема молібдатів, які включаються в плівку та модифікують її.

Література: 1. *Juricskay P. V.* Inhibitive films formed on steel and the effect of hypochlorite treatment / *P. V. Juricskay, L. F. Williams* // International Corrosion Congress. – Proc.13th, Paper 326/1. – Paper 326/9. **2.** *Cheng Y. F.* Electronic structure and pitting susceptibility of passive film on carbon steel / *Y . F. Cheng* // Electrochimica Acta. – 1999. – V. 44, № 17. – P. 2947 – 2957. **3.** *Донченко М. І.* Електрохімічне відновлення іонів молібдату при формуванні захисних конверсійних покриттів на сталі / [*М. І. Донченко, О. Г. Срібна, С. В. Будько, С. В. Фроленкова*] // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Проблеми корозії та протикорозійного захисту металів.– 2008, Спец. вип. № 7. – С. 587 – 592. **4.** *Фроленкова С. В.* Вплив оксоаніонів на анодну і хімічну пасивацію сталі в слабо мінералізованій воді / *С. В. Фроленкова, М. І. Донченко* // Наукові вісті НТУУ«КПІ». – 2008, № 6. – С. 119 – 127.

Надійшла до редколегії 25.04.09

УДК 621.35

В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, ***О.Ю. СМИРНОВА***, ***О.Г. ВАРЧАК***,
НТУ «ХПИ»

ВПЛИВ СПОЛУК РРЕ НА МІКРОДУГОВЕ ОКСИДУВАННЯ СПЛАВУ ТИТАНУ ОТ

В статті розглядається процес мікродугового анодування сплаву титану в лужних розчинах з додаванням сполук рідкісних і розсіяних елементів. Встановлено вплив допантів на кінетику процесу анодування та фізико-хімічні властивості одержаних покриттів. Проведено аналіз імпедансних спектрів, що описуються еквівалентними електричними схемами Фрумкімна-Мелік-Гайказяна, Ешлера-Рендлса.

In article the microarc oxidation process the titan alloy in alkaline solutions with addition of rare and absent-minded elements is considered. Influence dopants on kinetics of anodic process and the physico-chemical properties of the received coats is positioned. The analysis of impedance spectrums which are featured by the equivalent circuitries is spent.

Мікродугове оксидування (МДО) дозволяє формувати на металах та сплавах анодні шари, що містять як оксиди оброблюваного металу, так і поряд з останніми, оксиди та сполуки на основі компонентів електроліту. Хімічний склад покриттів, сформованих даним методом, визначають природа оброблюваного металу, параметри процесу та компоненти електроліту. Можливість варіювання хімічного складу анодних шарів на вентильних металах та сплавах розширює області їх функціонального застосування.

Осадження оксидних шарів на поверхні вентильних металів при високих напругах звичайно використовують для формування захисних, зносостійких та термостабільних покриттів. Можливість регулювання процесу, включення компонентів електроліту в оксидні шари металу підкладки представляє певний інтерес, оскільки при цьому формуються складні оксидні системи – прості та змішані оксиди, шпінелі та інші сполуки [1].

В роботі наведено експериментальні дані та їх аналіз по кінетиці формування МДО покриттів в гальваностатичному режимі з електролітів, що містили сполуки молібдену, вольфраму, ванадію та церію. Також встановлено залежність складу, морфології, товщини, міцності зчеплення з підкладкою,

корозійна стійкість та інші властивості отриманих оксидних покриттів від режимів МДО.

Мікродугове оксидування проводили в скляній герметичній двохелектродній комірці, де допоміжним електродом була платинова пластина, а робочим електродом – сплав титану ОТ. Потенціали вимірювали відносно меркурсульфатного електрода порівняння. Перед вимірами розчини спочатку продували аргоном. Імпедансні виміри активної Rs та ємнісної складової $1/\omega Cs$ (ω – колова частота) проводили за допомогою моста змінного струму Р-5083 в області частот 0,02 – 100 кГц за послідовної схемою заміщення.

Кінетичні залежності мікродугового оксидування сплаву титану ОТ в гальваностатичному режимі без додавання сполук рідкісних та розсіяних елементів (РРЕ) мають класичний характер. Однак, в роботі встановлено, що при густинах струму більш, ніж 5 А/дм^2 відбувається руйнування матеріалу.

При низьких густинах струму (наприклад 1,25 А/дм^2) іскріння не спостерігається впродовж 30 хв. оксидування, а покриття не утворюється. При підвищенні густини струму до 5 А/дм^2 за 4 хв. напруга зростає до 190 В, а за 30 хв. процесу на аноді формується якісне дрібнокристалічне покриття світло-сірого кольору, з високою адгезією до підкладки, стійке до механічних руйнувань.

Із зростанням концентрації основного компонента електроліту при значеннях густини струму в межах (2 – 4) та (8 – 10) А/дм^2 напруга іскріння Uі знижується. При густині струму в межах (4 – 6) А/дм^2 та концентрації електроліту 0,4 – 0,8 моль/л залежність Uі проходить через максимум. В той же час, у більш розведених електролітах із зростанням густини струму Uі спочатку падає, потім зростає утворюючи мінімум. В більш концентрованих електролітах із зростанням густини струму Uі значно не змінюється.

В роботи з наведених електролітів отримали зразки, на поверхні яких в усіх випадках спостерігали порувату оксидну плівку світло-сірого кольору з чорними склоподібними вкрапленнями, що дозволяє припустити утворення на поверхні зразків титан оксиду (IV). Це припущення підтверджується літературними даними, згідно яких, у доіскровій області в фосфатовмісних електролітах на титані утворюється TiO_2 модифікації рутилу [2].

Для більш точного визначення перелічених областей формування МДО покриттів будували dU/dt – U залежності, які теж мають класичний характер і узгоджуються з літературними даними [1 – 2]. У доіскровій області dU/dt має постійне значення, яке зростає із збільшенням густини струму і майже не за-

лежить від складу електроліту. Перехід в область іскріння визначається ростом d*U*/d*t*, причому чим вище густина струму, тим більше зростає dU/d*t*. Причому при зростанні густини струму максимум стає більш виявленим.

Додавання до лужного електроліту сполук РРЕ суттєво не змінює геометрію формовочних залежностей, але впливає на кількісні характеристики процесу. Напруга іскріння в усіх досліджених електролітах збільшується зі збільшенням густини струму, і залежить від складу електроліту.

Введення сполук РРЕ до складу електроліту призводить до зростання *U*і.

Аналіз зразку МДО покриття, отриманого з електроліту, що містив оксовольфрамат, свідчить про наявність введеного елементу у складі оксидної плівки. Методом скануючої електронної мікроскопії було встановлено, що на мікровиступах вміст вольфраму у 4 рази вище ніж у мікровпадинах (рис. 1.).

Для уточнення значень *U*і побудовані залежності швидкості зміни напруги d*U*/d*t* від напруги формування при різних густинах струму геометрія яких істотно не залежить від природи введеного допанта та густини струму поляризації. Для усіх розглянутих електролітів на цих залежностях в області 60 – 65 В спостерігають зменшення величини d*U*/d*t*, з його наступним деяким збільшенням, при 80 – 85 В і максимумом при 95 – 100 В. Таке зростання можна пояснити наступним чином: на ділянках, які перебували під дією іскрових розрядів, де локальна температура в зоні розряду за даними [2] складає 700 – 2000 ºС, розчинність оксиду зменшується. Іскри, що перебігають по поверхні зразка зменшують загальну поверхню розчинення. Внаслідок цього зростає частина струму, який є необхідним для формування покриття, і відповідно збільшується величина d*U*/d*t*.

При додаванні сполук РРЕ до складу електроліту перехід до мікродугової області характеризується різким зменшенням величини d*U*/d*t* та подальшою її флуктуацією, що може бути пов’язано з такими чинниками: газовиділення та розігрів поверхні у зонах іскріння зменшує ви-

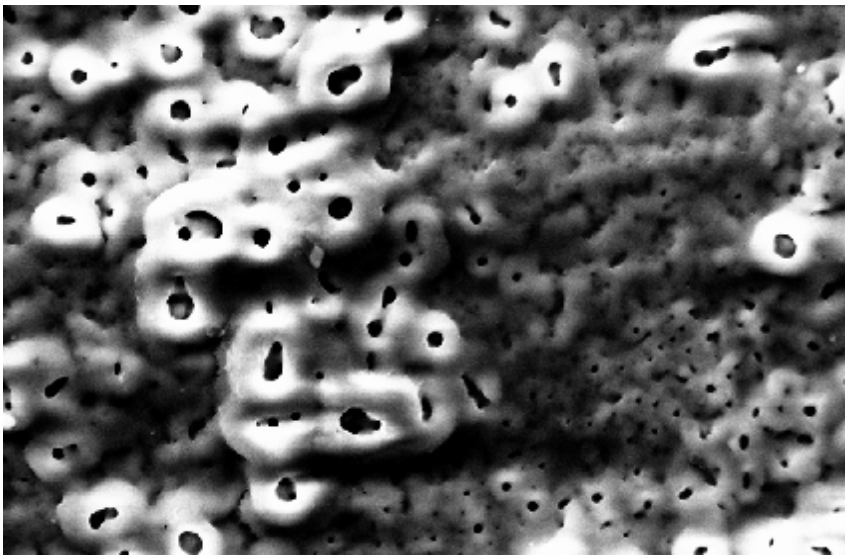


Рис. 1. Мікроструктура поверхні МДО покриття на титані в електроліті з додованням сполук вольфраму. х2000

хід за струмом процесу; в умовах мікродугових розрядів зменшується доля іонного та збільшується доля електронного струму; змінюються реакції, що перебігають; змінюються параметри оксидного покриття через включення в нього компонентів електроліту.

Ці чинники свідчать про нестабільність процесу оксидування у мікродуговій області внаслідок чого і виникає флуктуація величини d*U*/d*t*.

Одержані з електролітів покриття є поруватими світло-сірими з чорними склоподібними вкрапленнями шарами. Покриття отримане з електроліту, що містив сполуки ванадію, має коричневе забарвлення. Всі покриття мають високу адгезію до основи.

За результатами аналізу експериментальних даних по вивченню кінетики утворення МДО покриттів у гальваностатичному режимі можна зазначити, що величина напруги іскріння залежить від густини струму формовки, а також природи домішки у базовому електроліті. В області іскріння швидкість зміни напруги на плівці d*U*/d*t* із зростанням напруги має складний характер, який залежить від густини струму.

Для вивчення морфології, структури та протикорозійних властивостей одержаних МДО покриттів в роботі було застосовано метод імпедансної спектроскопії, як сучасний та інформаційних засіб дослідження поверхні на границі розподілу фаз.

Годограф комплексного опору Ti-електрода з МДО покриттям в 60 % розчину H_2SO_4 представляє собою (рис. 2.) дві добре розділених півкола з кутом $\varphi = 19 – 22°$ в ємнісній півплощині [3]. Із літературних даних [4] відомо, що наявність двох або більше півкіл на графіку в комплексній площині може бути пояснено протіканням на електроді многостадійного процесу з адсорбцією проміжних частинок. Годографи комплексного опору Ti-електрода з МДО покриттям допований вольфрамом (рис. 2.) молібденом та ванадієм значно змінюються. Спектр імпедансу представляє собою три напівкола, що свідчить про суттєву зміну в побудові еквівалентної схеми заміщення. Така різка зміна імпедансу може бути пов’язана з морфологічними особливостями досліджуваних оксидних шарів, як показано в [2] додавання РРЕ призводить до більшої поруватості оксидного шару.

Додавання церію призводить до зменшення кількості на півкіл годографа комплексного опору Ti-електрода з МДО покриттям (рис. 3.), з кутами ($\varphi_1 = 17°$, $\varphi_2 = 42°$) в ємнісній півплощині, а еквівалентна схема складається з

двох паралельно-послідовних RC ланцюжків, що може бути пояснено утворенням в процесі оксидування більш щільного оксидного шару.

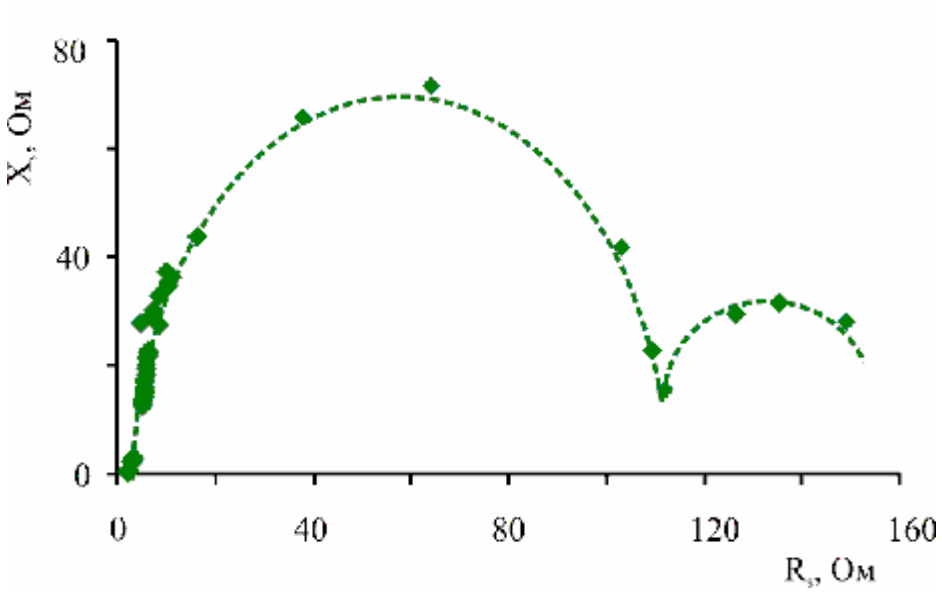


Рис. 2. Годограф комплексного опору Ti-електрода з МДО покриттям не допованого РРЕ в розчині 60 % H_2SO_4

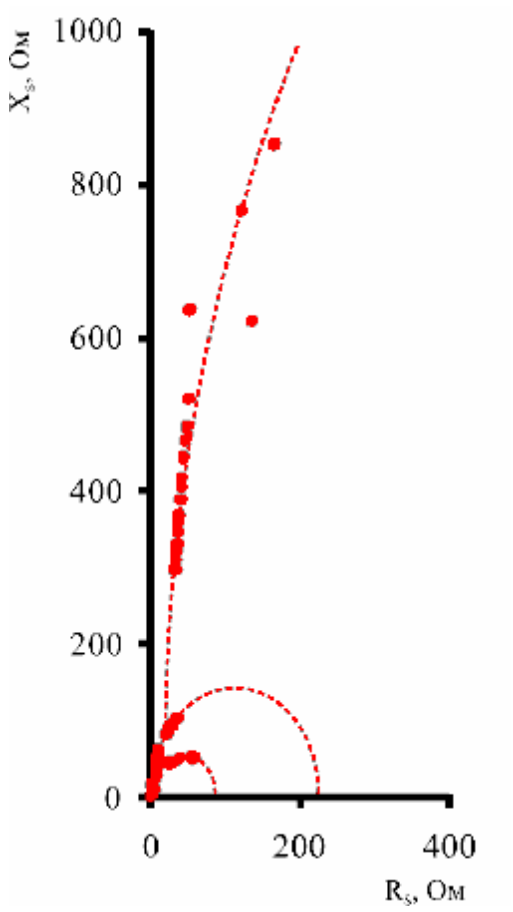


Рис. 3. Годограф комплексного опору Ti-електрода з МДО покриттям допованого W в розчині 60 % H_2SO_4

На підставі визначених величин опору переносу заряду було розраховано величину швидкості корозії. Як і слід було очікувати найбільша швидкість корозії в розчині 60 % H_2SO_4 є не в обробленого титану, потім з МДО покриттям та допованих церієм, а допування Mo, W та V зменшує швидкість корозії у порівнянні з необробленим титаном на два порядку величини.

В роботі також було досліджено методом потенціометрії одержаних зразків в тому ж розчині. Найбільш електронегативні потенціали спостерігаються для Ti а також з МДО покриттям допованим вольфрамом, що є справедливим. Так в літературі є відомості, що МДО покриття з високим

вмістом вольфраму значно погіршує фізико-механічні властивості оксидних шарів. Найбільш електропозитивним є значення потенціалу корозії для МДО покриття без допування, а наявність шарів сполук РРЕ зсуває потенціал корозії в більш негативну область.

Таким чином, на підставі одержаних в роботі результатів можна зробити наступні висновки:

1. Додавання сполук ванадію, вольфраму, молібдену і церію в пірофосфатний електроліт впливає на фазовий та елементний склад МДО покриттів на сплаві титану ОТ.

2. Встановлено фазовий склад й фізико-хімічні властивості поверхневих оксидних шарів на сплавах титану залежно від складу електроліту і режиму електролізу.

3. Розглянуто вплив допування РРЕ оксидних покриттів на кінетику процесу мікродугового оксидування у пірофосфатному електроліті.

4. Оптимізовано склад електролітів і режимів мікродугового електролізу сплавів титану з метою одержання зносостійких, корозійностійких і електрокаталітичних поверхневих шарів, допованих рідкісними та розсіяними елементами.

Список литературы: **1**. *Гордиенко П. С.* Микродуговое оксидирование титана и его сплавов / *П. С. Гордиенко, С. В. Гнеденков.* – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 183 с. **2.** *Черненко В. И.* Получение покрытий анодно-искровым электролизом / *Черненко В. И., Снежко Л. А., Папанова И. И.* – Л. : Химия, 1991. – 128 с. **3**. *Стойнов З. Б.* Электрохимический импеданс / [*З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Саврва-Стойнова, В. В. Елкин*]. – М. : Наука, 1991. – 336 с. **4.** *Кузнєцов О.* Імпеданс моделей корозії металу з гомогенною і гетерогенною поверхнею / *Кузнєцов О.* // Физ.-хим. мех-ка. материалов. – 2004. – № 4. – С. 35 – 40.

Надійшла до редколегії 05.06.09

УДК 544.654.2

Е.В. ХАРЕНКО, ***Н.В. АМИРУЛЛОЕВА***,
Ю.Е. СКНАР, канд. техн. наук,
Ф.И. ДАНИЛОВ, докт. хим. наук, ГВУЗ УДХТУ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ СПЛАВОВ ОЛОВО-СВИНЕЦ ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Досліджено електровідновлення сплаву Sn-Pb у присутності неіоногеного оксиетильованого β-нафтолу. Встановлено більшу у порівнянні із оксиетильованим насиченим спиртом поверхневу активність на електроді, обумовлену π-електронною взаємодією нафтольної групи із сплавом.

The electroreduction of alloy Sn-Pb in presence of nonionic β-naphthol ethoxylate was investigated. It is obtained more strong surface activity the β-naphthol ethoxylate as comparison to the saturated alcohol ethoxylate, that stipulated by π-electron interaction β-naphthol grope with alloy.

Как известно, электролитические сплавы олово-свинец традиционно наносятся из фторборатных электролитов. В качестве альтернативы токсичным и агрессивным фторсодержащим электролитам предложены растворы на основе метансульфоновой кислоты [1]. Экономическая доступность и высокие технологические характеристики метансульфоновых электролитов обусловливают целесообразность применения в промышленности и актуальность их изучения.

Авторы работы [2] провели сравнение технологических характеристик метансульфонового электролита для получения сплавов Sn-Pb с различными блескообразующими композициями в присутствии неионогенных оксиэтилированных жирных спиртов. В данном сообщении состав композиций не приводится, а использованные оксиэтилированные ПАВ не позволяют получать блестящие покрытия при низких концентрациях блекообразователей. В этой связи, целью настоящей работы было исследование некоторых особенностей образования блестящих сплавов олово-свинец из метансульфонового электролита в присутствии неионогенного оксиэтилированного ПАВ последнего поколения (НФ), в состав которого входит β-нафтольный радикал и сопоставление его действия в изучаемой системе в сравнении с оксиэтилированным предельным спиртом.

В работе использовались метод линейной вольтамперометрии с использованием потенциостата IPC-PRO. Степень блеска измерялась относительно серебряного зеркала с использованием блескомера фотометрического типа ФБ-2. Состав исследуемых электролитов соответствовал оптимальному для получения сплава Sn-Pb с содержанием олова 60 ± 1 %. В качестве блескообразователя использовался бензальацетон (БАЦ), для усиления блеска в электролит вводился формалин.

Одним из наиболее используемых в гальванотехнике оксиэтилированных жирных спиртов является синтанол АЛМ-10, присутствие которого в электролитах для осаждения олова и его сплавов позволяет получать компактные осадки. При практически одинаковой длине оксиэтилированной цепи АЛМ-10 и НФ отличаются гидрофобной частью молекулы. И поскольку для АЛМ-10 и НФ характерна одинаковая солюбилизирующая способность по отношению к труднорастворимому в воде БАЦ (максимальное количество бензальацетона, способное солюбилизироваться в одном моле НФ, составляет 0,134 моля, а для АЛМ-10 эта величина равняется 0,131 моля), вероятно, солюбилизация БАЦ происходит в оксиэтилированной цепи мицелл, соответствующих данным ПАВ.

Поляризационные зависимости электроосаждения оловянно-свинцового сплава из метансульфонового электролита с добавлением АЛМ-10 приведены на рис. 1.

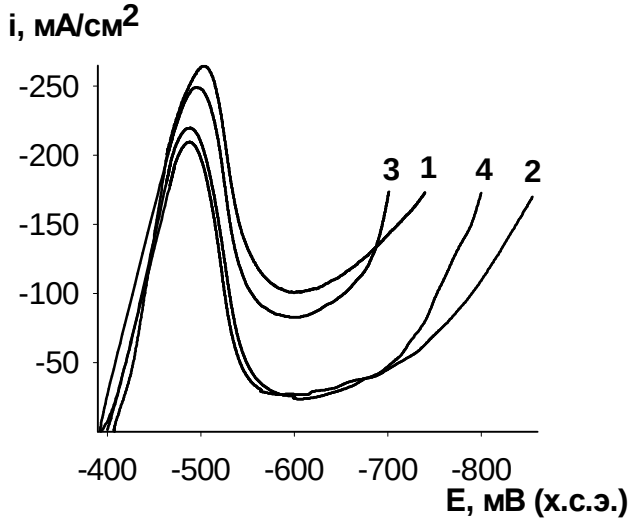


Рис. 1. Поляризационные зависимости электроосаждения сплава Sn-Pb из электролита 0,34 моль/л $Sn(CH_3SO_3)_2$ + 0,14 моль/л $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 1 моль/л CH_3SO_3H + 14 ммоль/л АЛМ-10 (1) и в присутствии:
2 – 2 ммоль/л БАЦ;
3 – 20 мл/л формалина;
4 – 2 ммоль/л БАЦ + 20 мл/л формалина

На кривых четко видны три области электровосстановления сплава, отвечающие различным условиям протекания процесса. Пик, соответствующий потенциалу электрода –0,5 В (рис. 1, кривая 1) обусловлен разрядом металлических ионов без заметного торможения в силу отсутствия адсорбции оксиэтилированного ПАВ на положительно заряженной поверхности электрода ($E_{Sn,q=0}$ = –0,65 В, $E_{Pb,q=0}$ = –0,78 В (х.с.э.)) [3]. Второй участок поляризационной

зависимости, плато так называемого предельного адсорбционного тока, соответствует электровосстановлению в условиях адсорбции ПАВ. И последующее монотонное повышение тока со сдвигом потенциала в отрицательную область происходит вследствие преодоления ингибирующего действия добавки электрическим полем или частичной десорбции последней. Введение в электролит, содержащий АЛМ-10, БАЦ приводит к большему торможению процесса (рис. 1, кривая 2), что может быть связано с усилением ингибирующего эффекта из-за дополнительной адсорбции БАЦ. Формалин, вводимый для усиления блеска покрытий, несколько растормаживает осаждение сплава (рис. 1, кривые 3 и 4).

Использование вместо синтанола НФ значительно затормаживает электровыделение сплава в широкой области потенциалов, включая область положительных зарядов. Максимум тока, наблюдаемый в начальной части кривой (рис. 2, кривая 1) на порядок меньше, тока при том же потенциале электрода для АЛМ-10 (рис. 1, кривая 1). Предельный адсорбционный ток так же имеет заметно меньшее значение. Кроме того, область потенциалов, которой соответствует площадка предельного адсорбционного тока, а значит область адсорбции НФ, на сто милливольт превосходит аналогичную область для АЛМ-10.

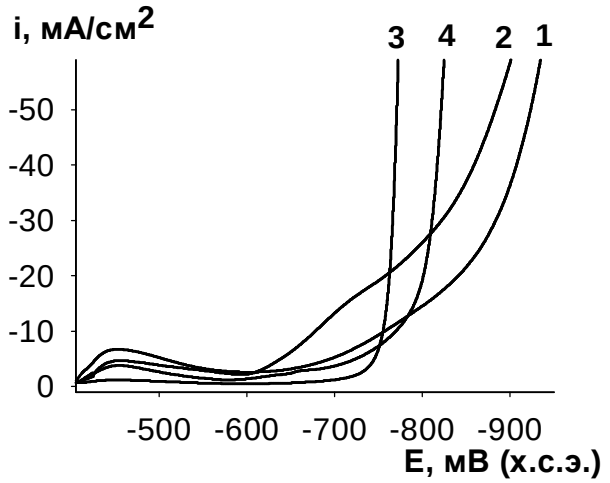


Рис. 2. Поляризационные зависимости электроосаждения сплава Sn-Pb из электролита 0,34 моль/л $Sn(CH_3SO_3)_2$ + 0,14 моль/л $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 1 моль/л CH_3SO_3H + 14 ммоль/л НФ (1) и в присутствии:
2 – 2 ммоль/л БАЦ;
3 – 20 мл/л формалина;
4 – 2 ммоль/л БАЦ + 20 мл/л формалина.

Из анализа рис. 2 видно, что введение в электролит БАЦ приводит к некоторому снижению поляризации при осаждении сплава (рис. 2, кривая 2). Формалин, так же, как и в электролите с АЛМ-10 существенно снижает поляризацию процесса (рис. 2, кривые 3 и 4).

Различная адсорбционная способность исследуемых оксиэтилированных ПАВ на сплаве не может быть объяснена разным “выжиманием” гидрофобной группы из полярного растворителя, поскольку исследования поверхност-

ной активности данных ПАВ на границе раздела фаз жидкость-воздух показали наличие большей поверхностной активности у АЛМ-10 (рис. 3, кривая 1). Очевидно, повышенная адсорбционная активность НФ на электродной поверхности обусловлена наличием нафталинового радикала в составе его молекулы, а следовательно способностью за счет π-электронного взаимодействия адсорбироваться на покрытии в области положительных зарядов [4].

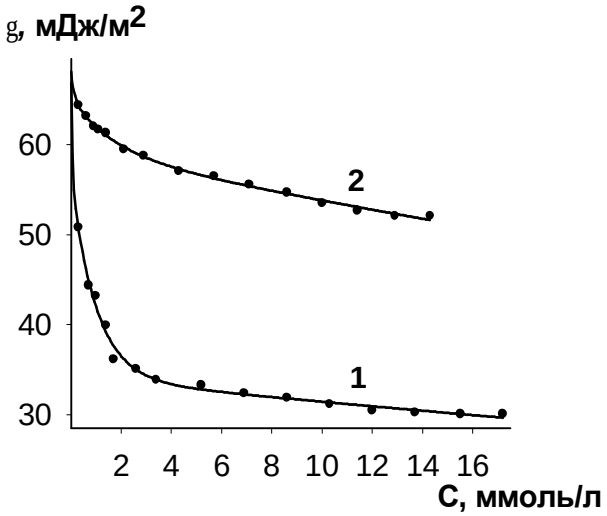


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения электролита 0,34 моль/л $Sn(CH_3SO_3)_2$ + 0,14 моль/л $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 1,00 моль/л CH_3SO_3H на границе жидкость-воздух от концентрации: 1 –АЛМ-10; 2 – НФ.

Отличия в закономерностях электроосаждения оловянно-свинцового сплава в присутствии АЛМ-10 и НФ проявляются и в свойствах получаемых осадков.

Так, покрытия, которые были осаждены в присутствии АЛМ-10, обладают несколько меньшим блеском при концентрациях БАЦ до 5,5 ммоль/л (рис. 4, кривые 2 и 2’). Введение в электролит формалина приводит к значительному увеличению степени блеска (рис. 4, кривые 1’и 2’).

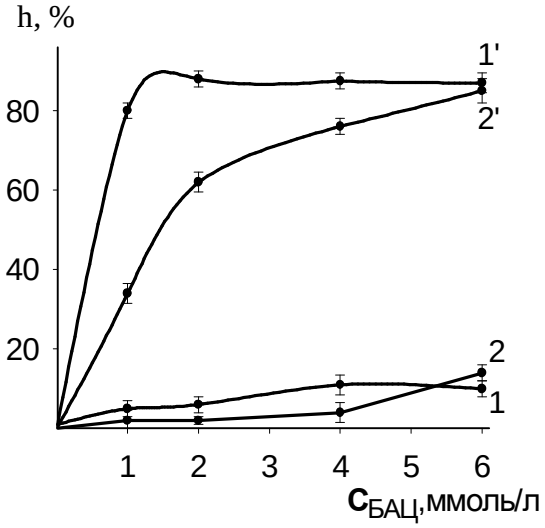


Рис. 4. Зависимость степени блеска сплава Sn-Pb от концентрации БАЦ в электролите 0,34 моль/л $Sn(CH_3SO_3)_2$ + 0,14 моль/л $Pb(CH_3SO_3)_2$ + 1,00 моль/л CH_3SO_3H, содержащем:
1 – 14 ммоль/л НФ;
2 –14 ммоль/л АЛМ-10;
1’ – 20 мл/л формалина + 14 ммоль/л НФ;
2’ – 20 мл/л формалина + 14 ммоль/л АЛМ-10.

Согласно адсорбционно-диффузионной модели блескообразования [5] выравнивание субмикропрофиля покрытий происходит благодаря диффузионным ограничениям проникновению блескообразователя через адсорбционную пленку к месту его разряда, в результате чего

обеспечивается разнодоступность выступов и впадин для ингибитора.

В соответствии с этой моделью, наблюдаемое усиление блескообразующего действия БАЦ в присутствии формалина может быть обусловлено образованием объемных или поверхностных ассоциатов, обладающих иной адсорбируемостью, коэффициентом диффузии и электроактивностью. Однако, как видно из рис. 5, присутствие формалина не влияет на кинетику электровосстановления БАЦ, который происходит при E = –0,60 В (х.с.э.) и с формалином, и без него (рис. 5, кривые 4 и 3).

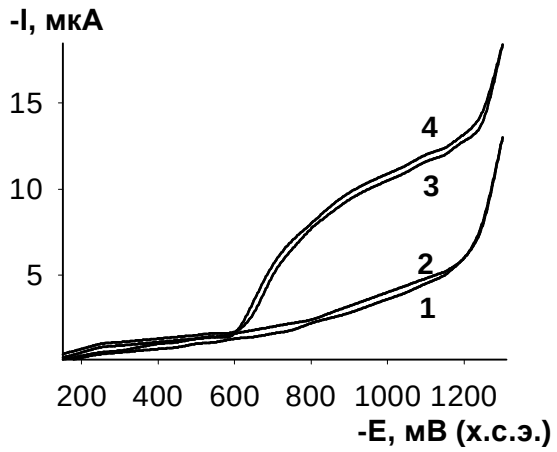


Рис. 5. Полярографические зависимости, полученные в растворах:
1 – 1 моль/л CH_3SO_3H; 2 – 1 моль/л CH_3SO_3H + 20 мл/л формалина + 14 ммоль/л НФ;
3 – 1 моль/л CH_3SO_3H + 2 ммоль/л БАЦ + 14 ммоль/л НФ;
4 – 1 моль/л CH_3SO_3H + 2 ммоль/л БАЦ + 20 мл/л формалина + 14 ммоль/л НФ.

Таким образом, усиление блескообразующего действия БАЦ в присутствии формалина вероятно связано с изменением условий проникновения молекул БАЦ сквозь адсорбционную пленку вследствие образования в приэлектродном слое ассоциатов БАЦ с формалином, обладающих отличным от индивидуальных веществ коэффициентом диффузии.

Список литературы: **1.** *Rosenstein C.* Methane Sulfonic Acid as an Electrolyte for Tin, Lead and Tin-Lead Plating for Electronics / *C. Rosenstein* // Metal Finishing. – 1990. – № 1. – P. 17 – 26. **2.** *Мухамеджанова Т. Р.* Сравнительная оценка метансульфоновых электролитов для осаждения сплава олово-свинец с различными блескообразующими композиціями / *Т. Р. Мухамеджанова, К. М. Тютина, А. Н. Попов* // Защита метал лов. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 646 – 647. **3**. *Дамаскин Б. Б.* Введение в электрохимическую кинетику / *Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий*; под ред. *А. Н. Фрумкина.* – М.: Высш. школа, 1975. – 416 с. **4**. *Дамаскин Б.Б.* Адсорбция органических соединений на электродах / *Дамаскин Б.Б., Петрий О. А., Батраков В. В.*; под ред. *А. Н. Фрумкина.* – М.: ”Наука”, 1968. – 334 с. **5.** *Геренрот Ю. Е.* Адсорбционно-диффузионная модель блескообразования при электрокристаллизации металлов / *Ю. Е. Геренрот, Д. Л. Лейчкис* // Электрохимия – 1977. – Т. 13, № 3. – С. 341 – 345.

Поступила в редколлегию 05.05.09

Содержание

1.	***М.В. БАНИНА, Н.Д. САХНЕНКО, М.В.ВЕДЬ, Т.П. ЯРОШОК, Е.В. БОГОЯВЛЕНСКАЯ*** КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ	3
2.	***Ю.П. ВИШНЕВСКАЯ, Д.А. ТКАЛЕНКО, С.К. ПОЗНЯК, М.В. БЫК, Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ*** КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ	7
3.	***Ю.П. ВИШНЕВСКАЯ, Д.А. ТКАЛЕНКО, М.В. БЫК, О.В. САПКИН*** ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	11
4.	***Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, И.Г. РОСЛИК, А.А. ВНУКОВ*** ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТ НА СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ	15
5.	***В.І. ВОРОБЕЛЬ, М.С. ХОМА, І.М. АНТОЩАК*** ВПЛИВ ГАЛЬВАНОПАРИ “ОНОВЛЕНА – ЗАПАСИВОВАНА ПОВЕРХНІ” СТАЛІ 12Х18Н10Т НА ШВИДКІСТЬ РОСТУ КОРОЗІЙНО-ВТОМНИХ ТРІЩИН	20
6.	***Е.В. ВЛАСОВА, Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, Ю.А. КРЫЛОВА*** ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ	27
7.	***К.О. ДУБИНЕЦЬ, Н.В. ФЕДАК*** ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОФЛОТАЦІЇ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ЯКІ УТВОРЮЮТЬСЯ ПРИ ВИРОБНИЦТВІ КАПСУЛЬОВАНОГО РИБ’ЯЧОГО ЖИРУ	32
8.	***М.В. ВЕДЬ, М.Д. САХНЕНКО, І.Ю. ЄРМОЛЕНКО, М.С. ПАНКРАТЬЄВА*** АНОДНА ПОВЕДІНКА ВОЛЬФРАМВМІСНИХ СПЛАВІВ У ЛУЖНИХ КОМПЛЕКСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ	37
9.	***Ю.М. ЗИМИНА*** ХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД-31 В БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРТИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ	42
10.	***І.Г. КОЛБАСОВА, В.С. ВОРОБЕЦЬО.В. ЛІНЮЧЕВА*** ЕЛЕКТРОКАТАЛІТИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕКТРОДІВ НА ОСНОВІ НАНОЧАСТИНОК ZnO	47
11.	***Ю.А. КУЗЕНКОВ*** ХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА В95 В МОЛИБДАТСОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРТИРУЮЩИХ СОСТАВАХ	51
12.	***Е.К. ЛЕБЕДЬ, А.П. ПОСПЕЛОВ, Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, А.И. ПИЛИПЕНКО, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, Г.В. КАМАРЧУК*** НАНОСТРУКТУРНЫЕ СЕНСОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД	55
13.	***Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, Г.Ю. ГАЛЬЧЕНКО, О.А. МИРЯНОВА*** ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОГО СОСТАВА ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ТОНКИМИ СЛОЯМИ РЖАВЧИНЫ	59

14.	***Н.Л. МАКСИМІВ, В.Л. СТАРЧЕВСЬКИЙ*** РУЙНУВАННЯ БАКТЕРІАЛЬНИХ КЛІТИН У ВОДНІЙ ДИСПЕРСІЇ ПІД ЧАС УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОБРОБКИ	64
15.	***Б.І. БАЙРАЧНИЙ, Л.В. ЛЯШОК, І.О. АФОНІНА, Г.М. ЩІЧКА, Т.В. ОРЄХОВА*** ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ КАТАЛІТИЧНО АКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА ПОЛІАНІЛІН-ПАЛАДІЙ	68
16.	***А.И. ПИЛИПЕНКО, Е.К. ЛЕБЕДЬ, А.П. ПОСПЕЛОВ, Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, Г.В. КАМАРЧУК*** ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОЧЕЧНЫХ КОНТАКТОВ В ЖЕЛАТИН-ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	72
17.	***В.О. САВЧЕНКО, М.В. ВЕДЬ, Н.Д. САХНЕНКО, С.А. КОРНИЙ*** НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЙ Fe – Co ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	81
18.	***А.А. МАЙЗЕЛИС, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, Л.В. ТРУБНИКОВА*** АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА Cu-Ni В АММИАЧНО-ГЛИЦИНАТНОМ РАСТВОРЕ	86
19.	***Г.М. СИСИН, М.С. ХОМА*** ВПЛИВ АНОДНОГО РОЗЧИНЕННЯ В ХЛОРИДНО-СУЛЬФІДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ НА МІКРОЕЛЕКТРОХІМІЧНУ ГЕТЕРОГЕННІСТЬ ПОВЕРХНІ СТАЛІ 20	91
20.	***Ю.Є. СКНАР*** ФОРМУВАННЯ КОНВЕРСІЙНОГО ПОКРИТТЯ НА ЦИНКУ ІЗ РОЗЧИНІВ ТАНІНУ У ПРИСУТНОСТІ ВОДОРОЗЧИННИХ ПОЛІМЕРІВ	95
21.	***А.А. СМИРНОВ, ХАССАН МУССА ДИАБ, Г.Г. ТУЛЬСКИЙ*** ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРОВ «АКТИВНОГО ХЛОРА»	100
22.	***Т.В. ФІЛІПЧУК, Я.Ю. ТЕВТУЛЬ,*** ЕЛЕКТРОХІМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ГРАФІТУ	105
23	***С.В. ФРОЛЕНКОВА, М.І. ДОНЧЕНКО, О.Г. СРІБНА, Р.М. РЕДЬКО*** ГАЛЬМУВАННЯ КОРОЗІЇ СТАЛІ В СЛАБОКИСЛИХ НІТРАТНИХ РОЗЧИНАХ ШЛЯХОМ ХІМІЧНОЇ ПАСИВАЦІЇ	109
24.	***В.В. ШТЕФАН, О.Ю. СМИРНОВА, О.Г. ВАРЧАК*** ВПЛИВ СПОЛУК РРЕ НА МІКРОДУГОВЕ ОКСИДУВАННЯ СПЛАВУ ТИТАНУ ОТ	115
25.	***Е.В. ХАРЕНКО, Н.В. АМИРУЛЛОЕВА, Ю.Е. СКНАР, Ф.И. ДАНИЛОВ*** ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ СПЛАВОВ ОЛОВО-СВИНЕЦ ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	121

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ "ХПІ"

Тематичний випуск
"Хімія, хімічна технологія та екологія "

Збірник наукових праць

Випуск № 21
Науковий редактор д.т.н., проф. М.І. Рищенко
Технічний редактор С.З. Зеленцов
Відповідальний за випуск к.т.н. І.Б. Обухова

Обл.-вид. № 160-09

Підп. до друку 29.06.2009 р. Формат 60х84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 7,5. Обл.-вид. арк. 7,5.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 573. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ "ХПІ".
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61024, м. Харків, вул. Гуданова, 4/10